Journal für praktische Chemie

N. F. Band 152, Heft 7—10 28. April 1939

Mitteilung aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Das reziproke Salzpaar $CoSO_4 + (KCl)_2 = CoCl_2 + K_2SO_4$, I [1])

Von **A. Benrath** und **G. Ritter** [2])

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1939)

Als wir uns entschlossen, die in dem hiesigen Laboratorium von D. Längauer [3]) begonnene Untersuchung über das reziproke Salzpaar $CoSO_4 + (KCl)_2 = COCl_2 + K_2SO_4$ fortzusetzen, waren außer der Ermittelung der Paragenesen folgende Sonderfragen zu beantworten. Zunächst mußte festgestellt werden, welches Existenzgebiet das unterdessen von H. Benrath [4]) aufgefundene Vierhydrat des Kobaltchlorids besitzt; dann mußte geprüft werden, ob die wasserärmeren Formen des Kobaltchlorids, nämlich das Vier- und das Zweihydrat, ebensowenig mit dem Kaliumchlorid ein Doppelsalz geben wie das Sechshydrat; schließlich mußte die neuerdings von W. Schröder [5]) wieder angeschnittene Frage studiert werden, ob, wie A. Benrath [6]) angenommen hat, der Schönit bei etwa 95° von dem Kieserit und dem Kaliumsulfat verdrängt wird, oder ob sich noch ein Feld des Leonits, $CoSO_4.K_2SO_4.4\,H_2O$, einschiebt.

Im Laufe der Untersuchung hat sich ergeben, daß tatsächlich das Doppelsalz $CoCl_2.KCl.2\,H_2O$ in Paragenese mit dem Vier- und dem Zweihydrat des Kobaltchlorids besteht und daß oberhalb von 98° der Leonit in einem schmalen Felde auftritt.

[1]) Herrn Prof. Darapsky zum 65. Geburtstag gewidmet.
[2]) D 82.
[3]) D. Längauer, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 180 (1933).
[4]) H. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 142 (1934).
[5]) W. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 402 (1938).
[6]) A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 169 (1932).

Wir bringen nun im folgenden ein Verzeichnis der elf in dem System auftretenden Einzel- und Doppelsalze mit den in den Tabellen und den Abbildungen verwendeten abgekürzten Bezeichnungen:

1. Kaliumchlorid, KCl; 2. Kaliumsulfat, K_2SO_4; 3. Kobaltchlorid-sechshydrat, $CoCl_2.6$; 4. Kobaltchlorid-vierhydrat, $CoCl_2.4$; 5. Kobaltchlorid-zweihydrat, $CoCl_2.2$; 6. Kobaltsulfat-siebenhydrat, $CoSO_4.7$; 7. Kobaltsulfat-sechshydrat, $CoSO_4.6$; 8. Kobaltsulfat-einshydrat (Kieserit), $CoSO_4.1$; 9. Kobalt-kaliumsulfat-sechshydrat, $CoSO_4.K_2SO_4.6\,H_2O$ (Schönit), Sch; 10. Kobalt-kaliumsulfat-vierhydrat, $CoSO_4.K_2SO_4.4\,H_2O$ (Leonit), L; 11. Kobalt-kaliumchlorid, $CoCl_2.KCl.2\,H_2O$, D.

Die Versuchsergebnisse werden in drei Abschnitten vorgelegt:

I. Die Isothermen des Systems bei 0°, 38°, 50°, 75° und 100°.
II. Die Polythermen der Randsysteme zwischen 0° und 100°.
III. Die Gesamtpolytherme des Systems.

Es wurde die Arbeitsweise angewandt, die sich in dem hiesigen Laboratorium seit vielen Jahren bewährt hat. Wechselnde Mengen der Salze wurden mit so viel Wasser versetzt, daß noch eine zur Analyse ausreichende Menge Bodenkörper blieb, und das Gemisch bei konstanter Temperatur so lange gerührt, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Dann wurden die Lösung und der feuchte Bodenkörper analysiert und die Zusammensetzung des trockenen Bodenkörpers mit Hilfe der Restmethode ermittelt.

Das Kobalt wurde aus ammoniakalischer Lösung elektroanalytisch ausgefällt, das Chlor gravimetrisch als Silberchlorid, das Sulfat als Bariumsulfat bestimmt.

Bei der graphischen Auftragung wurden die von E. Jänecke angegebenen Methoden benutzt. Für die Randsysteme wurde die x-m-t-Darstellung angewendet. Auf einer Strecke, die 100 Moleküle des trockenen Salzgemisches darstellt, wird das Mischungsverhältnis x bzw. $100\text{-}x$ der Anzahl der trockenen Moleküle der beiden Salze aufgetragen. m bedeutet als Wert für die Verdünnung die Anzahl von Molekülen Wasser, die

auf 1 Molekül des wasserfreien Salzgemisches entfällt. Die Werte von m werden senkrecht zu der x-Koordinate aufgetragen. t, die Temperaturkoordinate, wird senkrecht zu der von x und m gebildeten Fläche errichtet.

Die Isothermen des reziproken Salzpaares werden nach der a-b-m-Darstellung aufgetragen. Die eine Seite einer quadratischen Grundfläche entspricht 100 Ionen des Gemisches der Kationen, die dazu senkrechte Seite 100 Ionen des Gemisches der Anionen. a ist das Mischungsverhältnis eines Kations, b dasjenige eines Anions, m, senkrecht zu der Grundfläche aufgetragen, ist die Verdünnung wie bei der x-m-t-Darstellung.

Die Polythermen des reziproken Salzpaares werden nach der a-b-t-Darstellung aufgetragen, indem t, die Temperaturkoordinate, senkrecht zu der quadratischen Grundfläche errichtet wird. Da bei dieser Darstellung die 3 Raumkoordinaten in Anspruch genommen sind, so kann man die Konzentration ausgezeichneter Punkte nur dadurch zum Ausdruck bringen, daß man ihre Werte zahlenmäßig angibt.

Für die Zustandsdiagramme ist nur die Konzentration der mit dem Bodenkörper im Gleichgewichte stehenden Lösungen von Bedeutung. Die Analyse der feuchten Bodenkörper dient nur zur Extrapolation der Zusammensetzung der trockenen Bodenkörper. Deshalb bringen wir, um das Zahlenmaterial nicht über Gebühr anzuhäufen, in den folgenden Tabellen nur die Zusammensetzung der Lösungen. Die nach der Restmethode ermittelten Bodenkörper wurden weitgehend mikroskopisch kontrolliert.

Da das Gleichgewicht sich bei höherer Temperatur sehr viel schneller einstellt als bei niederer, so wurde als Rührdauer bei 100° etwa 1 Woche, bei 0° etwa 7 Wochen gewählt.

Die Isotherme bei 0°

Weil bei 0° dieselben Einzel- und Doppelsalze nebeneinander beständig sind wie bei 25°, so konnten wir uns darauf beschränken, die ausgezeichneten Zwei- und Dreisalzpunkte festzulegen, sie bei der graphischen Darstellung miteinander zu verbinden und so das Zustandsdiagramm zu konstruieren. Die Rührdauer betrug etwa 7 Wochen.

Tabelle 1

Gewichtsprozente				*a-b-m*-Darstellung			Feste Phase
Cl_2	SO_4	K_2	Co	*a* (K_2)	*b* (Cl_2)	*m* (H_2O)	
				1. Zweisalzpunkte			
16,0	2,46	—	14,83	0,0	90,0	14,7	$CoCl_2.6$, $CoSO_4.7$
—	4,77	3,26	0,47	84,9	0,0	103,6	K_2SO_4, Sch
—	20,85	1,10	7,73	9,7	0,0	29,6	$CoSO_4.7$, Sch
18,69	—	2,85	12,90	14,25	100	14,4	KCl, $CoCl_2.6$
10,35	0,59	11,86	0,0	100	96,0	28,4	KCl, K_2SO_4.d'Ans
				2. Dreisalzpunkte			
17,70	1,56	2,64	13,50	14,0	93,8	13,68	KCl, $CoCl_2.6$, $CoSO_4.7$
10,43	1,10	3,91	6,40	31,6	92,9	27,4	KCl, $CoSO_4.7$, Sch
10,75	0,98	10,10	1,91	79,9	93,6	26,2	KCl, K_2SO_4, Sch

Abb. 1 gibt das Diagramm in der *a-b*-Darstellung, Abb. 2 in der *a-b-m*-Darstellung.

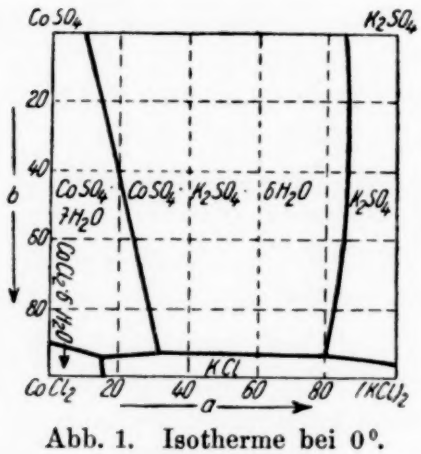


Abb. 1. Isotherme bei 0°. *a-b*-Darstellung.

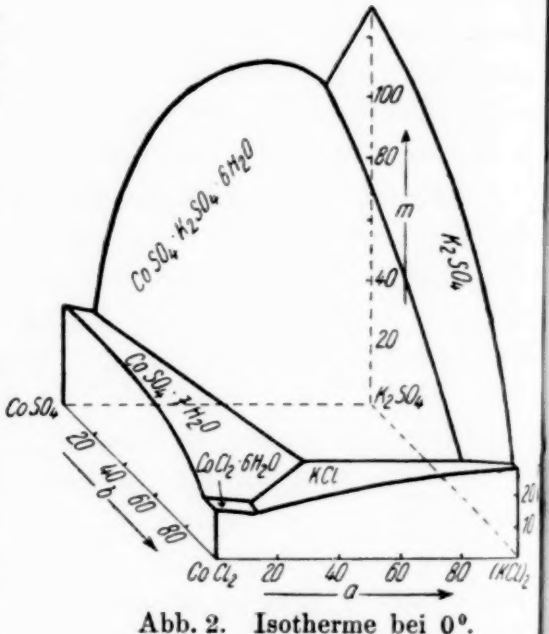


Abb. 2. Isotherme bei 0°. *a-b-m*-Darstellung.

Die Isotherme bei 38°

Weil die Löslichkeit des Kobaltchlorids sehr viel größer ist als diejenige des Sulfats, so konnte man vermuten, daß das Siebenhydrat des Kobaltsulfats unter dem Einflusse des Chlorids entwässert würde. Auch liegt die Arbeitstemperatur in der Nähe der Umwandlungstemperatur des Kobaltchlorid-Sechshydrates, so daß es nicht unmöglich schien, daß das Vierhydrat

des Kobaltchorids in dem System aufträte. Deshalb genügte es nicht, die ausgezeichneten Punkte zu bestimmen, sondern es mußte der Verlauf der Zweisalzlinien studiert werden. Die Rührdauer betrug 5 Wochen.

Tabelle 2

Gewichtsprozente				*a-b-m*-Darstellung			Feste Phase
Cl_2	SO_4	K_2	Co	$a(K_2)$	$b(Cl_2)$	$m(H_2O)$	
1. Zweisalzlinie KCl, K_2SO_4							
13,20	0,72	15,08	0,0	100	96,1	20,4	
13,60	1,04	13,20	1,95	83,7	94,8	18,9	
13,75	1,49	12,35	2,97	75,9	92,7	16,55	KCl, K_2SO_4
13,83	1,80	12,13	3,43	72,8	91,3	17,80	
12,52	2,29	11,10	3,40	71,2	88,4	19,55	
13,80	2,00	11,85	3,75	70,8	90,5	17,7	
13,90	2,02	11,85	3,85	69,9	90,4	17,52	Dreisalzpunkt (Sch)
2. Zweisalzlinie KCl, Schönit							
13,78	1,90	11,35	4,04	68,0	90,8	17,75	
13,05	1,95	24,8	4,20	67,4	90,8	17,50	
14,25	2,02	11,10	4,68	64,3	90,7	17,0	KCl, Sch
15,15	2,09	8,93	7,12	48,8	90,7	17,0	
14,00	2,20	8,28	6,70	51,6	90,3	15,75	
15,30	2,26	9,10	7,16	49,0	89,8	15,4	
3. Zweisalzlinie K_2SO_4, Schönit							
0,0	10,30	6,0	1,78	71,5	0,0	42,5	
0,01	10,25	6,00	1,78	71,8	0,16	42,7	
2,27	7,35	6,22	1,72	73,0	30,8	40,7	
5,03	5,16	7,32	1,82	75,4	56,9	36,1	K_2SO_4, Sch
10,90	2,59	10,50	2,73	74,5	85,0	27,2	
12,93	1,87	11,03	3,56	70,1	90,4	20,3	
4. Zweisalzlinie KCl, $CoCl_2.6\,H_2O$							
26,7	0,0	4,50	18,15	15,8	100	7,80	
26,5	0,52	5,34	18,24	18,20	98,6	7,27	KCl, $CoCl_2.6$
26,3	1,14	3,45	18,4	18,30	96,8	7,12	
24,4	2,48	4,92	18,00	17,10	93,0	7,56	Dreisalzp. ($CoSO_4.6$)
5. Zweisalzlinie $CoSO_4.7\,H_2O$, Schönit							
0,0	21,3	1,85	11,7	10,50	0,0	16,35	$CoSO_4.7$, Sch
7,9	11,68	2,06	12,08	11,45	47,8	15,8	Dreisalzp. ($CoSO_4.6$)
6. Zweisalzpunkt $CoCl_2.6\,H_2O$, $CoSO_4.6\,H_2O$							
19,30	2,91	0,0	18,30	0,0	90,2	10,56	$CoSO_4.6$, $CoCl_2.6$

Ausgezeichnete Punkte

Sicher bestimmt sind folgende ausgezeichnete Punkte:

a	b	m	Feste Phasen
		1. Zweisalzpunkte	
71,5	0,0	42,5	K_2SO_4, Sch
100	96,1	20,4	K_2SO_4, KCl
15,8	100	7,8	KCl, $CoCl_2.6$
0,0	90,2	10,56	$CoCl_2.6$, $CoSO_4.6$
0,0	49,1	17,60	$CoSO_4.7$, $CoSO_4.6$
10,50	0,0	16,35	$CoSO_4.7$, Sch
		2. Dreisalzpunkte	
11,45	47,8	15,8	$CoSO_4.7$, $CoSO_4.6$, Sch
17,10	93,0	7,56	KCl, $CoSO_4.6$, $CoCl_2.6$
70,0	90,4	17,50	KCl, K_2SO_4, Sch

Es gelang nicht, den Dreisalzpunkt KCl, $CoSO_4.6$, Sch experimentell sicherzustellen. Er wurde mit beträchtlicher Unsicherheit extrapoliert zu $a = 23$, $b = 87$, $m = 7{,}7$.

Abb. 3 gibt die a-b-Darstellung. Abb. 4 die a-b-m-Darstellung des Systems.

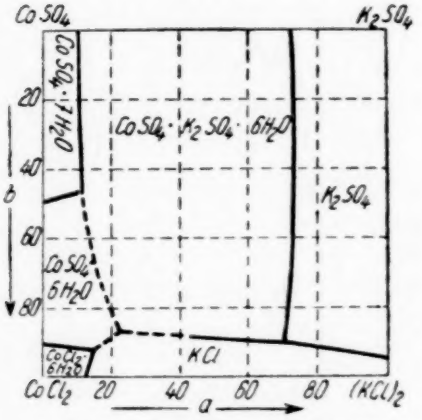


Abb. 3. Isotherme bei 38°. a-b-Darstellung.

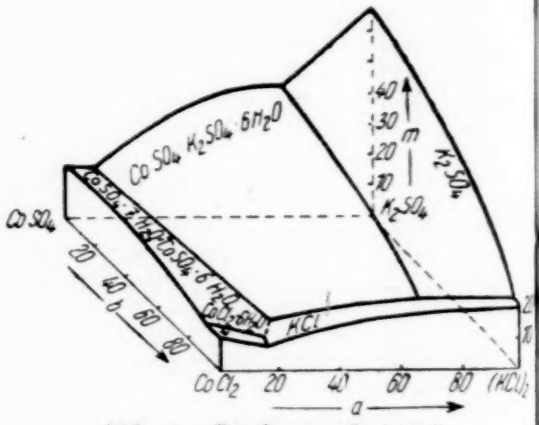


Abb. 4. Isotherme bei 38°. a-b-m-Darstellung.

Die Isotherme bei 50°

Tabelle 3

Gewichtsprozente				a-b-m-Darstellung			Feste Phasen
Cl_2	SO_4	K_2	Co	$a(K_2)$	$b(Cl_2)$	$m(H_2O)$	
			1. Zweisalzpunkt KCl, K_2SO_4				
14,1	0,97	17,42	0,0	100	95,2	18,2	KCl, K_2SO_4

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Gewichtsprozente				*a-b-m*-Darstellung			Feste Phasen
Cl_2	SO_4	K_2	Co	$a(K_2)$	$b(Cl_2)$	$m(H_2O)$	
2. Zweisalzlinie K_2SO_4, Schönit							
0,0	12,1	6,43	2,59	65,4	0,0	34,6	
2,58	8,96	7,06	2,30	70,0	28,0	34,2	
5,55	8,34	9,76	2,36	75,8	47,4	24,9	
5,25	6,44	7,97	2,29	72,5	52,5	28,7	K_2SO_4, Sch
5,63	6,15	7,91	2,47	70,8	59,5	30,0	
14,89	2,63	13,35	3,77	72,9	83,6	15,4	
14,87	2,56	12,10	4,76	65,9	88,7	15,50	
14,89	2,59	12,00	4,88	65,1	88,6	15,40	Dreisalzpunkt (KCl)
14,75	2,66	11,82	4,96	64,4	88,4	15,55	
3. Zweisalzlinie KCl, Schönit							
15,00	2,76	11,38	5,56	60,9	88,1	15,10	
15,92	2,75	10,20	7,14	52,0	88,8	14,05	KCl, Sch
21,4	4,19	6,50	15,45	24,2	87,3	8,29	
22,2	4,20	6,16	16,36	22,1	87,6	7,95	Dreisalzp. ($CoSO_4$.1)
22,9	4,62	6,72	16,73	22,3	87,1	7,39	
4. Zweisalzlinie Schönit, $CoSO_4$.6 H_2O							
0,0	22,3	1,62	12,74	7,2	0,0	15,20	Sch, $CoSO_4$.6
7,72	14,05	2,04	13,50	10,23	42,6	13,65	
14,51	9,23	2,96	15,49	12,62	68,2	10,70	Dreisalzp. ($CoSO_4$.1)
5. Zweisalzlinie $CoCl_2$.4 H_2O, $CoSO_4$.H_2O							
23,7	2,41	0,0	21,2	0,0	93,0	8,10	
25,8	4,04	2,70	21,9	8,52	89,6	6,23	$CoCl_2$.4, $CoSO_4$.1
26,1	3,53	2,79	21,8	8,82	90,9	6,36	
26,4	2,84	3,10	21,3	9,91	92,5	6,42	Dreisalzpunkt (D)
6. Zweisalzlinie $CoCl_2$.4 H_2O, Doppelsalz							
28,1	0,0	2,70	21,3	8,60	100	6,73	
27,9	0,43	2,94	21,2	9,5	98,9	6,66	$CoCl_2$.4, D
27,6	0,79	3,09	21,1	9,98	97,9	6,62	
26,7	2,42	2,75	21,6	8,76	93,8	6,84	
7. Zweisalzlinie KCl, Doppelsalz							
28,4	0,0	6,60	18,60	21,2	100	6,48	
28,0	0,37	6,74	18,45	21,7	99,0	6,48	
28,0	0,50	6,63	18,57	21,3	98,7	6,44	KCl, D
27,8	1,05	7,10	18,35	22,6	97,4	6,32	
27,4	1,64	6,52	18,75	20,8	95,8	6,32	
27,6	2,14	7,10	18,48	22,6	94,6	6,22	Dreisalzp. ($CoSO_4$.1)

Ausgezeichnete Punkte

a	*b*	*m*	Feste Phasen
		1. Zweisalzpunkte	
65,4	0,0	34,6	K_2SO_4, Sch
100	95,2	18,2	K_2SO_4, KCl
21,2	100	6,48	KCl, D
8,6	100	6,73	$CoCl_2.4$, D
0,0	93,0	8,1	$CoCl_2.4$, $CoSO_4.1$
0,0	62	14,7	$CoSO_4.1$, $CoSO_4.6$ (extrap.)
9,5	0,0	14,95	$CoSO_4.6$, Sch
		2. Dreisalzpunkte	
12,62	68,2	10,70	$CoSO_4.6$, Sch, $CoSO_4.1$
22,1	87,6	7,95	KCl, Sch, $CoSO_4.1$
22,6	94,6	6,22	KCl, D, $CoSO_4.1$
9,91	92,5	6,42	$CoCl_2.4$, D, $CoSO_4.1$
65,1	88,6	15,40	KCl, Sch, K_2SO_4

Auf Grund dieser Daten wurde die Isotherme konstruiert. Abb. 5 gibt die *a*-*b*-Darstellung, Abb. 6 die *a*-*b*-*m*-Darstellung.

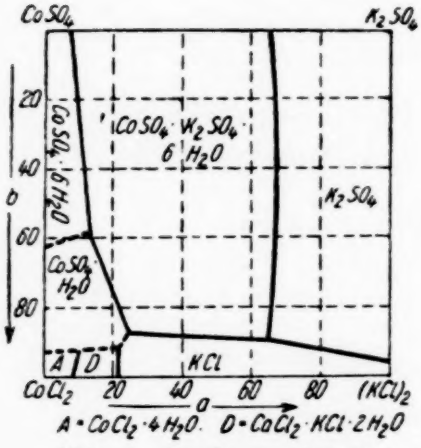


Abb. 5. Isotherme bei 50°. *a*-*b*-Darstellung.

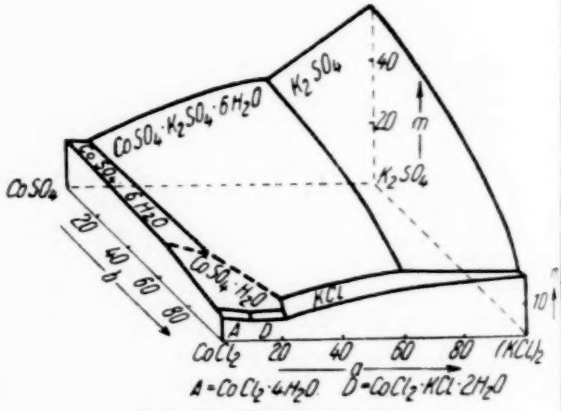


Abb. 6. Isotherme bei 50°. *a*-*b*-*m*-Darstellung.

Die Isotherme bei 50° unterscheidet sich von derjenigen bei 38° in mehreren Punkten. Das Kobaltchlorid tritt als Vierhydrat auf. Dieses Vierhydrat bildet mit Kaliumchlorid ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $CoCl_2.KCl.2H_2O$. Das Kobaltsulfat scheidet sich aus den kobaltchloridärmeren Lösungen als Sechshydrat, aus den kobaltchloridreicheren dagegen als Monohydrat aus.

Die Isotherme bei 75°

Tabelle 4

Gewichtsprozente				*a-b-m*-Darstellung			Feste Phasen
Cl_2	SO_4	K_2	Co	$a(K_2)$	$b(Cl_2)$	$m(H_2O)$	
				1. Zweisalzlinie KCl, K_2SO_4			
15,60	1,37	18,21	0,0	100	95,0	15,60	KCl, K_2SO_4
15,80	1,43	15,94	1,95	86,3	94,0	15,16	
15,85	1,94	14,85	3,15	78,1	91,7	14,70	
16,80	3,49	13,05	6,23	61,4	86,7	12,29	
				2. Zweisalzlinie Schönit, Kaliumsulfat			
16,50	5,23	11,66	8,13	52,1	81,3	11,35	Sch, K_2SO_4
8,54	8,24	9,46	5,00	59,0	58,5	18,54	
6,13	9,69	8,66	4,51	59,3	46,1	21,1	
0,0	18,0	8,10	5,16	54,2	0,0	20,0	
				3. Zweisalzlinie Schönit, KCl, K_2SO_4			
20,2	6,13	9,72	13,15	35,9	81,6	8,11	Sch, KCl
18,75	6,15	9,61	12,10	37,6	80,6	9,04	
19,33	6,43	10,97	11,70	41,6	80,4	8,46	
17,88	5,35	10,45	10,06	44,0	81,9	10,12	
16,81	5,61	11,32	8,86	49,3	80,3	10,85	
17,35	5,58	12,05	8,76	51,0	80,9	10,32	Dreisalzpunkt (K_2SO_4)
				4. Zweisalzlinie Schönit und $CoSO_4.H_2O$			
0,0	25,3	3,28	13,15	15,80	0,0	12,20	Sch, $CoSO_4.1$
1,13	25,0	2,95	14,2	13,55	5,77	11,50	
3,32	19,78	3,81	12,05	19,28	18,50	13,40	
7,48	22,2	5,50	15,67	26,5	31,4	8,30	
11,17	10,63	6,34	11,02	30,3	58,7	12,60	
13,17	9,25	6,94	11,37	31,6	66,0	11,70	
14,05	8,21	7,58	10,98	34,4	70,0	11,63	
20,2	6,13	9,72	13,15	35,9	81,6	8,11	Dreisalzpunkt (KCl)
				5. Zweisalzlinie KCl, $CoSO_4.H_2O$			
25,1	3,8	10,17	15,49	33,2	90,0	6,43	KCl, $CoSO_4.1$
25,7	2,74	10,75	14,90	35,4	92,8	6,54	
28,8	2,73	11,04	17,20	32,7	93,5	5,16	
31,7	2,50	11,80	18,90	32,0	94,5	4,13	
32,3	1,76	13,00	18,05	35,3	96,2	4,11	
32,6	1,93	12,60	18,73	33,7	95,9	3,96	Dreisalzpunkt (D)
29,6	0,0	3,10	22,2	9,5	100	6,01	$CoCl_2.2$, D
33,6	0,0	12,10	18,80	32,7	100	4,17	KCl, D
				6. Zweisalzlinie $CoCl_2.2H_2O$, $CoSO_4.H_2O$			
27,4	1,00	0,0	23,6	0,0	95,3	6,64	$CoCl_2.2$, $CoSO_4.1$
29,6	0,42	3,41	22,3	10,36	99,0	5,83	Dreisalzpunkt (D)
				7. Zweisalzlinie Doppelsalz, $CoSO_4.H_2O$			
30,6	0,66	6,06	21,2	17,77	98,7	5,39	D, $CoSO_4.H_2O$
30,8	1,58	8,20	20,4	23,4	98,5	4,82	
29,0	1,18	10,53	16,80	32,2	97,3	5,63	

Ausgezeichnete Punkte

a	*b*	*m*	Feste Phasen
		1. Zweisalzpunkte	
54,2	0,0	20,0	Sch, K_2SO_4
100	95,0	15,6	K_2SO_4, KCl
32,7	100	4,17	KCl, D
9,50	100	6,01	D, $CoCl_2.2$
0,0	95,3	6,64	$CoCl_2.2$, $CoSO_4.1$
15,80	0,0	12,20	Sch, $CoSO_4.1$
		2. Dreisalzpunkte	
35,9	81,6	8,11	$CoSO_4.1$, Sch, D
33,7	95,9	3,96	$CoSO_4.1$, D, KCl
10,36	99,0	5,83	$CoSO_4.1$, $CoCl_2.2$, D
51,0	80,9	10,32	Sch, KCl, K_2SO_4

Auf Grund dieser Werte wurde die Isotherme gezeichnet, und zwar in Abb. 7 in der *a*-*b*-Darstellung, in Abb. 8 in der *a*-*b*-*m*-Darstellung.

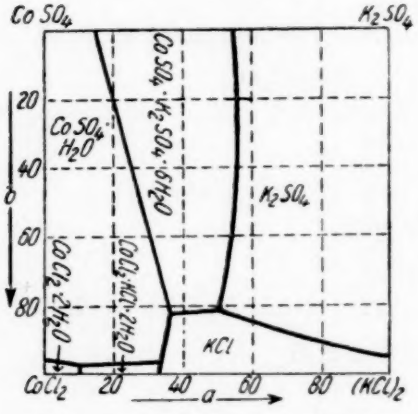


Abb. 7. Isotherme bei 75°. *a*-*b*-Darstellung.

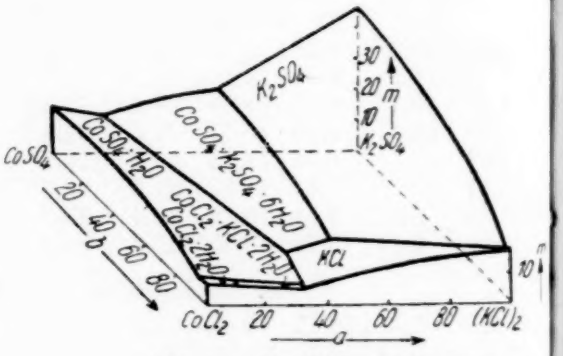


Abb. 8. Isotherme bei 75°. *a*-*b*-*m*-Darstellung.

Die Isotherme bei 75° unterscheidet sich von derjenigen bei 50° in folgenden Punkten. Das Sechshydrat des Kobaltsulfats ist verschwunden. An seine Stelle ist in breitem Feld der Kobaltkieserit getreten. Das Kobaltchlorid ist bis zum Zweihydrat entwässert. Das Doppelsalz $CoCl_2.KCl.2H_2O$, welches sich mit dem Kobaltchlorid-vierhydrat nur wenig mischt, bildet mit dem Kobaltchlorid-zweihydrat violette Mischkrystalle.

Die Isotherme bei 99,5°
Tabelle 5

Gewichtsprozente				*a*-*b*-*m*-Darstellung			Feste Phasen
Cl_2	SO_4	K_2	Co	*a* (K_2)	*b* (Cl_2)	*m* (H_2O)	
				1. Zweisalzlinie KCl, K_2SO_4			
16,90	1,37	19,65	0,0	100	94,4	13,62	KCl, K_2SO_4
17,58	1,41	17,45	2,27	85,3	94,4	13,00	KCl, K_2SO_4
18,25	2,07	16,65	3,86	76,6	92,3	11,80	KCl, K_2SO_4
20,5	4,11	15,25	8,03	59,0	87,1	8,75	KCl, K_2SO_4
21,4	5,74	14,38	10,40	51,2	83,4	7,45	Dreisalzpunkt ($CoSO_4$)
				2. Zweisalzlinie K_2SO_4, Leonit			
0,0	24,2	8,30	8,58	42,3	0,0	13,00	K_2SO_4, L
1,16	22,7	8,52	8,47	43,2	6,49	13,00	K_2SO_4, L
3,09	20,1	8,96	8,11	45,5	17,3	13,1	K_2SO_4, L
6,83	14,95	9,66	7,54	49,3	38,1	13,45	K_2SO_4, L
13,10	9,55	11,60	8,00	52,4	65,0	11,30	K_2SO_4, L
				3. Zweisalzlinie $CoSO_4.H_2O$, Leonit			
0,0	20,5	7,90	9,77	37,8	0,0	11,9	$CoSO_4$.1, L
2,43	21,7	8,07	9,26	39,8	13,17	12,50	$CoSO_4$.1, L
6,05	16,68	8,82	8,60	43,7	32,9	12,84	$CoSO_4$.1, L
13,67	9,50	11,42	8,55	50,4	66,1	10,82	$CoSO_4$.1, L
17,30	7,36	13,18	8,94	52,8	76,1	9,29	Dreisalzpunkt (K_2SO_4)
				4. Zweisalzlinie $CoSO_4.H_2O$, K_2SO_4			
21,0	6,25	14,33	10,44	50,9	82,0	7,40	$CoSO_4$.1, K_2SO_4
20,7	5,78	14,11	10,09	51,4	83,0	7,80	$CoSO_4$.1, K_2SO_4
				5. Zweisalzlinie $CoSO_4.H_2O$, KCl			
23,6	4,13	14,25	11,36	48,8	88,6	6,92	$CoSO_4$.1, KCl
24,5	3,54	14,41	11,62	48,3	90,3	6,69	$CoSO_4$.1, KCl
25,8	3,24	14,53	12,44	47,0	91,4	6,16	$CoSO_4$.1, KCl
28,3	3,13	15,45	13,79	45,9	92,3	5,06	$CoSO_4$.1, KCl
32,7	1,07	16,32	15,58	44,3	97,2	4,03	$CoSO_4$.1, KCl
36,3	0,84	18,04	17,07	44,5	98,4	2,95	Dreisalzpunkt $CoSO_4$.1, KCl (blau), D (violett)
30,9	0,0	3,66	23,0	9,80	100	5,40	$CoCl_2$.2, D
37,6	0,0	16,50	18,80	39,9	100	2,85	KCl (blau), D
				6. Zweisalzlinie $CoCl_2.2H_2O$, $CoSO_4.H_2O$			
27,4	1,35	0,0	23,6	0,0	96,5	6,64	$CoCl_2$.2, $CoSO_4$.1
30,0	0,32	2,81	23,0	8,50	99,3	5,74	$CoCl_2$.2, $CoSO_4$.1
				7. Zweisalzlinie $CoSO_4.H_2O$, Doppelsalz			
29,6	0,51	4,61	21,4	14,1	98,6	5,77	D, $CoSO_4$.1
33,0	0,53	7,55	22,0	20,6	98,9	4,37	D, $CoSO_4$.1
35,9	0,27	11,82	21,1	29,9	99,5	3,38	D, $CoSO_4$.1
38,2	0,84	16,72	19,68	39,2	98,4	2,49	D, $CoSO_4$.1
38,0	0,42	17,25	19,63	40,0	99,3	2,38	D, $CoSO_4$.1
38,7	0,62	18,24	18,75	42,4	98,9	2,38	KCl (blau), D

Ausgezeichnete Punkte

a	*b*	*m*	Feste Phasen
		1. Zweisalzpunkte	
42,3	0,0	13,0	K_2SO_4, Leonit
100	94,4	13,62	K_2SO_4, KCl
39,9	100	2,85	KCl, D
9,80	100	5,40	D, $CoCl_2.2$
0,0	96,5	6,54	$CoCl_2.2$, $CoSO_4.1$
37,8	0,0	11,90	$CoSO_4.1$, L
		2. Dreisalzpunkte	
52,8	76,1	9,29	$CoSO_4.1$, L, K_2SO_4
51,2	83,4	7,45	$CoSO_4.1$, K_2SO_4, KCl
44,5	98,4	2,95	$CoSO_4.1$, KCl, D

Auf Grund vorliegender Werte wurde die Isotherme konstruiert, und zwar in Abb. 9 in der *a*-*b*-Darstellung, in Abb. 10 in der *a*-*b*-*m*-Darstellung.

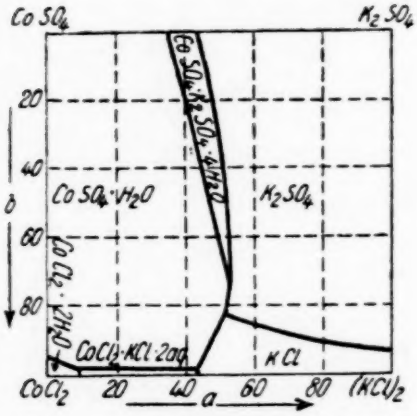


Abb. 9. Isotherme bei 99,5°. *a*-*b*-Darstellung.

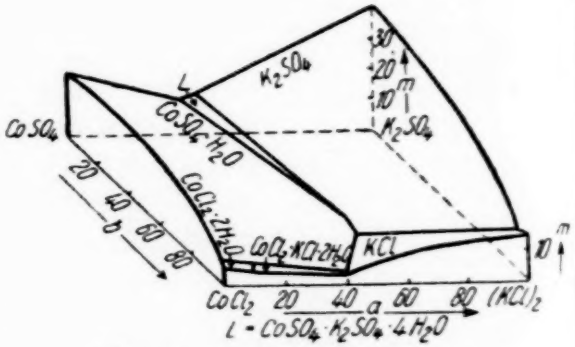


Abb. 10. Isotherme bei 99,5°. *a*-*b*-*m*-Darstellung.

Die Isotherme bei 99,5° unterscheidet sich von derjenigen bei 75° besonders dadurch, daß der Schönit, $CoSO_4.K_2SO_4.6H_2O$ verschwunden und an seine Stelle der Leonit $CoSO_4.K_2SO_4.4H_2O$ getreten ist. Dieses Doppelsalz, das bisher noch nicht dargestellt worden ist, wurde von Schröder[1]) aus Analogiegründen als existierend vorausgesagt. Da es aber zu seiner Bildung etwa eine Woche Zeit nötig hat, so ist es bisher nicht beobachtet worden[2]). Es unterscheidet sich von dem braunrot

[1]) W. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 402 (1938).
[2]) A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 169 (1932).

gefärbten Schönit durch seine leuchtend rubinrote Farbe. Das Feld des Leonits ist sehr schmal, und es hat den Anschein, als ob bei höherer Temperatur der Leonit durch den Kieserit und das Kaliumsulfat verdrängt würde. Versuche bei höheren Temperaturen fehlen.

Die Mischbarkeit des Doppelsalzes mit dem Zweihydrat des Kobaltchlorids ist so beträchtlich, daß es nicht gelang, die Felder dieser Salze gegeneinander abzugrenzen.

Neben diesen violetten treten längs der Zweisalzlinie D, KCl auch blaue Mischkrystalle auf, die neben viel Kaliumchlorid wenig Kobaltchlorid enthalten. Im Sinne der Bezeichnungsweise von N. S. Kurnakow und W. S. Jegorow[1]) ist in den violetten Mischkrystallen das Doppelsalz, in den blauen das Kaliumchlorid das Dispersionsmedium.

[1]) N. S. Kurnakow u. W. S. Jegorow, C. 1938, I, 850.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über den Gültigkeitsbereich optischer Drehungsregeln in der Zuckergruppe [1])

I. Mitteilung:

2-Methyl-d-arabonsäure

Von **Otto Th. Schmidt** und **Alfred Simon** [2])

(Eingegangen am 14. Februar 1939)

H. Kiliani [3]) hat für die Konfiguration der Digitalose die Formel I angegeben. Während über die räumliche Anordnung der C-Atome 3 und 5 bis jetzt noch keine Aussagen möglich sind, schloß Kiliani aus der starken Linksdrehung [$-79{,}4^{0}$ [4])] des Lactons der Digitalonsäure, daß — der Lactonregel von C. S. Hudson [5]) entsprechend — die OH-Gruppe am C-Atom 4 nach links zu schreiben sei. Und unter Heranziehung der ebenfalls von Hudson stammenden Phenylhydrazidregel [6]) kam Kiliani zu dem Ergebnis, daß auch die 2-ständige OCH_3-Gruppe nach links angeordnet sein müsse, weil das Phenylhydrazid der Digitalonsäure, wenn auch nur etwa 16^{0} [3]) nach links dreht.

In einer vor einiger Zeit durchgeführten Untersuchung [7]) ist nun gezeigt worden, daß die von H. Kiliani für das Kohlenstoffatom 2 angenommene Konfiguration nicht zutreffen kann:

---

[1]) Herrn Prof. Darapsky zum 65. Geburtstag gewidmet.

[2]) D 16.

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 92 (1922); **64**, 2027 (1931).

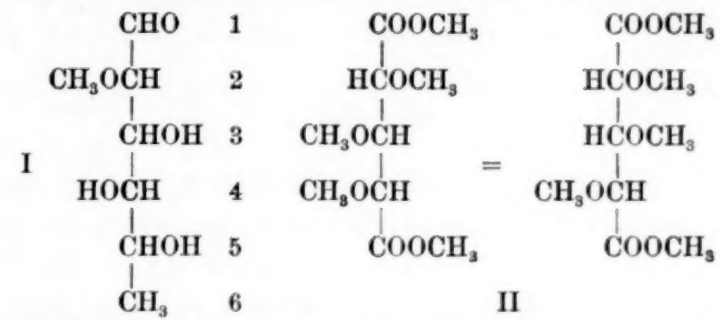
[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2117 (1892).

[5]) C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **32**, 338 (1910); **33**, 405 (1911); K. Freudenberg u. W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 716 (1931).

[6]) C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **39**, 462 (1917); K. Freudenberg u. W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 731 (1931).

[7]) Otto Th. Schmidt u. H. Zeiser, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2127 (1934).

Die aus Digitalonsäure durch Oxydation gewonnene einfach methylierte Trioxyglutarsäure liefert bei der Durchmethylierung l-Arabo-trimethoxyglutarsäure-dimethylester (Formel II).



Daß die Anwendung der Phenylhydrazidregel im Falle der Digitalonsäure zu einem falschen Schluß geführt hat, kann zwei Gründe haben. Erstens kann uns die Drehung des Phenylhydrazids (Amids oder Salzes) einer α-Oxysäure nur im Vergleich mit der Drehung der freien Säure Aufschluß über die Konfiguration am α-Kohlenstoffatom geben [Verschiebungssatz[1])]; die Drehung der freien Digitalonsäure ist aber nicht bekannt. Zweitens ist es nicht ohne weiteres zulässig, die für die α-Oxysäuren an vielen Beispielen bewährten Drehungsregeln auch auf solche Säuren anzuwenden, deren α-ständige Hydroxylgruppen verestert oder — wie bei der Digitalonsäure — verätherт sind. Jedenfalls ist in solchen Fällen mit Abweichungen zu rechnen[2]).

Es erschien uns daher notwendig, die Gültigkeit der genannten Drehungsregeln an einer Aldonsäure bekannter Konfiguration zu prüfen, bei welcher die α-ständige Hydroxylgruppe — und nur diese — veräthert ist. Wir wählten hierzu die 2-Methyl-d-arabonsäure (Formel VIII), deren Spiegelbild in der Konfiguration wenigstens an den Kohlenstoffatomen 2 und 4 mit der Digitalonsäure übereinstimmt. Die nachstehende Tabelle zeigt, daß 2-Methyl-d-arabonsäure sich nicht in allen Stücken dem Verschiebungssatz für α-Oxysäuren einfügt. Würde sich

[1]) K. Freudenberg, F. Brauns u. H. Siegel, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 193 (1923); Otto Th. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **483**, 118 (1930); K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig u. Wien, 1933, S. 409, 428 und 697; Otto Th. Schmidt u. C. C. Weber-Molster, Liebigs Ann. Chem. **515**, 53 (1935).

[2]) K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig u. Wien, 1933, S. 698.

$[M]_D$	Freie Säure	Salz	Amid	Phenyl-hydrazid	Lacton $[\alpha]_D$
2-Methyl-d-arabonsäure	−64,0°	−54,7°	−95,4°	−61,0°	+52,7°
d-Arabonsäure	+15,8° [1])	−11,8° [2]) (Ca-Salz)	−63,4° [3])	−33,6° [4])	+73,7° [5])

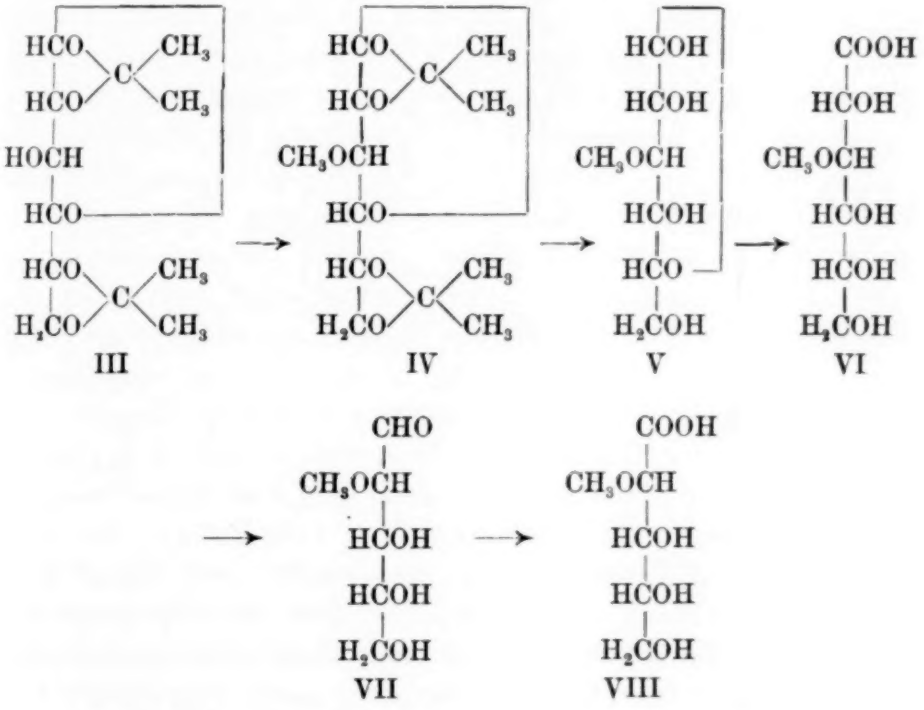
die in 2-Stellung methylierte Arabonsäure ebenso verhalten wie die nicht methylierte Verbindung, so wäre zu erwarten gewesen, daß sowohl das Salz, wie auch Amid und Phenylhydrazid stärkere molare Linksdrehung als die freie Säure aufwiesen. Das ist zwar für das Amid tatsächlich der Fall, nicht aber für das Salz und das Phenylhydrazid. Die Lactonregel [6]) ist indessen, wie zu erwarten, erfüllt: Das Lacton der 2-Methyl-d-arabonsäure dreht — im Gegensatz zur freien Säure — kräftig nach rechts.

Zur Darstellung der 2-Methyl-d-arabonsäure (VIII) gingen wir von 3-Methyl-d-glucose [7]) (V) aus, deren Bereitung aus Glucose über die Diacetonverbindung (III) und über 3-Methyldiacetonglucose [8]) (IV) wir vereinfacht und verbilligt haben. 3-Methyl-glucose oxydierten wir zu 3-Methyl-gluconsäure [9]) (VI). Weder die freie Säure, noch ein Lacton oder ein Metallsalz dieser Verbindung konnten wir krystallisiert erhalten. Wir reinigten und charakterisierten sie durch ihr schön krystallisiertes Phenylhydrazid. (Auf das optische Verhalten dieser Säure soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.) Der Abbau der 3-Methyl-gluconsäure führte uns zur 2-Methyl-d-arabinose (VII). Auch diese Verbindung ist bis jetzt nicht krystallisiert, läßt sich aber leicht reinigen über das (destillier-

[1]) K. Rehorst, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2288 (1930).
[2]) J. W. E. Glattfeld, Amer. chem. Journ. **50**, 135 (1913).
[3]) R. A. Weermann, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **37**, 35 (1918).
[4]) H. Ohle u. G. Berend, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1167 (1927).
[5]) O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 557 (1899).
[6]) Vgl. Anm. 4, S. 190.
[7]) J. C. Irvine u. J. P. Scott, J. chem. Soc. London **103**, 571 (1913); J. C. Irvine u. Th. P. Hogg, ebenda **105**, 1392 (1914).
[8]) J. C. Irvine u. J. P. Scott, ebenda **103**, 564 (1913).
[9]) J. C. Irvine u. Th. P. Hogg, ebenda **105**, 1395 (1914).

bare) 2-Methyl-methyl-arabinosid und kennzeichnen durch ein gut krystallisierendes p-Toluolsulfhydrazon. Die spez. Drehung der 2-Methyl-d-arabinose ist mit -102^0 nahezu gleich derjenigen der nicht methylierten d-Arabinose (-105^0). Nachdem P. Brigl und R. Schinle[1]) beobachtet haben, daß 2-Methyl-glucose unter Abspaltung der Methoxylgruppe in gewöhnliches Glucose-phenylosazon übergeführt werden kann, untersuchten wir auch 2-Methyl-arabinose auf ihr Verhalten gegen überschüssiges Phenylhydrazin. Wir erhielten bei dieser Reaktion tatsächlich methoxylfreies Arabinose-phenylosazon, aber erst unter viel energischeren Bedingungen als es sonst üblich ist, und zudem nur in sehr geringer Ausbeute.

Die Oxydation der 2-Methyl-d-arabinose ergab schließlich 2-Methyl-d-arabonsäure (VIII), deren Lacton, Phenylhydrazid, Amid, Amidhydrat und Ammoniumsalz gut krystallisieren.



Der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg danken wir ergebenst für die gütige Unterstützung unserer Arbeit.

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1722 (1929); **63**, 2887 (1930).

Versuchsteil [1])

1.) Diacetonglucose

200 g Stärkezucker (techn. wasserhaltige Glucose) werden mit 4,5 Liter Aceton, welches aus früheren Acetonierungen wiedergewonnen sein kann (vgl. unten), versetzt. Hierzu gibt man unter häufigem Umschütteln langsam, so daß sich das Lösungsmittel nicht zu stark erwärmt, 188 ccm konz. Schwefelsäure. Die Mischung wird 4—5 Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei der Zucker ganz oder bis auf einen kleinen Rest in Lösung geht, und diese gelbe bis braune Färbung annimmt. Man läßt nun unter starkem mechanischem Rühren und unter Kühlung mit Eiswasser aus einem Tropftrichter so langsam konz. Kalilauge (technische, 50 g KOH in 100 g Lösung) zufließen, daß die Temperatur nicht wesentlich steigt. Es scheidet sich nach einiger Zeit Kaliumsulfat ab. Der Zusatz der Kalilauge wird bis zur schwach alkalischen Reaktion fortgesetzt und ist in der Regel in 15—20 Minuten beendet. Nach Absaugen des Sulfats wird die Lösung mit Pottasche getrocknet, darauf auf dem Wasserbad in der Hauptsache bei gewöhnlichem Druck, zuletzt i. V. eingedampft, bis am Verbindungsrohr die langen Nadeln der Diacetonglucose erscheinen. Nun wird noch warm mit etwa 625 ccm Äther versetzt. Es scheiden sich dabei Monoacetonglucose — wenn überhaupt vorhanden — und braune, in Äther unlösliche Zersetzungsprodukte ab. Die nur schwach gefärbte ätherische Lösung von Diacetonglucose wird abgegossen, 2-mal mit schwach alkalischem Wasser ausgeschüttelt, mit Pottasche getrocknet und bis auf einen kleinen Rest von Äther eingeengt, der dann mit Petroläther versetzt rein weiße Diacetonglucose vom Schmp. 110° liefert. Die Ausbeute beträg 120—130 g. Das wiedergewonnene Aceton wird mehrfach mit $CaCl_2$ getrocknet, bis sich das Trockenmittel nicht mehr zusammenballt, und kann dann nach unseren Erfahrungen ohne weitere Reinigung, aber auch ohne Zusatz von Acetaldehyd oder von Acetalen, welchen die Acetonierung för-

[1]) Auch für die Darstellung der schon mehrfach beschriebenen Verbindungen 1—3 geben wir unsere eigenen Arbeitsvorschriften wieder, die wir vor allem bei größeren Ansätzen bequem und billig gefunden haben.

dernde Wirkung zugeschrieben wurde[1]), zu neuen Acetonierungen verwendet werden.

2.) 3-Methyl-diaceton-glucose

50 g Diaceton-glucose werden in einem Kolben, der sich in einem Wasserbad befindet, das auf 75—80° gehalten wird, mit wenig Wasser zu einem Brei vermischt. Zuerst werden einige Tropfen 50%-ige (techn.) Kalilauge, dann etwa ebensoviel Dimethylsulfat zugefügt. Dadurch wird der Reaktionsbrei flüssiger und wird jetzt kräftig mechanisch gerührt. Nun werden 10 g der techn. Kalilauge zugefügt und darauf 10 g Dimethylsulfat zugetropft. Diese Zusätze werden wiederholt, bis im Verlaufe 1 Stunde je 75 g der beiden Reagentien zugesetzt sind. Man erwärmt noch 30—45 Minuten weiter und läßt dann erkalten. Es hat sich reichlich Kaliumsulfat abgeschieden, während sich die methylierte Diaceton-glucose als braunes Öl über der wäßrigen Salzlösung befindet. Man saugt ab, extrahiert das Filtrat mit Äther, wäscht das auf der Nutsche befindliche Kaliumsulfat einige Male mit Äther aus, vereinigt die ätherischen Lösungen und trocknet sie mit Pottasche. Die 3-Methyl-diaceton-glucose wird nach Abdampfen des Äthers i. V. [$Sdp._{12\ mm}$ 149—150°[2])] destilliert. Die spez. Drehung von $-38{,}2°$ (Chloroform, $c = 4$)[3]) stimmt mit den Angaben des Schrifttums überein. Die Ausbeute beträgt 40 g; sie läßt sich durch erneute Methylierung des Destillationsrückstandes auf 45—47 g steigern. So wurden z. B. aus 200 g Diaceton-glucose 190 g reine 3-Methyl-diaceton-glucose gewonnen.

3.) 3-Methylglucose

50 g 3-Methyl-diaceton-glucose werden mit einer Lösung von 20 g konz. Schwefelsäure in 1 Liter Wasser übergossen. Unter mechanischem Rühren erhitzt man auf dem Wasserbad, wobei die Substanz allmählich in Lösung geht. Die Lösung

[1]) K. Freudenberg, W. Dürr u. H. v. Hochstetter, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1741 (1928).

[2]) J. C. Irvine u. J. P. Scott, J. chem. Soc. London **103**, 564 (1913) geben $Sdp._{12\ mm}$ 139—140° an.

[3]) H. Ohle a. L. v. Vargha, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2427 (1929).

bleibt noch 2 Stunden auf dem Wasserbad und wird dann mit überschüssigem Bleiacetat von Schwefelsäure befreit. Der Rest des Bleis wird als Sulfid entfernt und die wäßrig-essigsaure Zuckerlösung i. V. völlig zum Sirup eingedampft. Dieser wird in abs. Alkohol aufgenommen; die Lösung wird gegebenenfalls filtriert, sodann i. V. auf ein kleines Volumen eingeengt. Die α-Form der 3-Methylglucose krystallisiert manchmal sofort, sonst nach einigem Stehen aus. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 161°[1]) und besitzt die spez. Drehung von + 55,3°[2]) in Übereinstimmung mit den Angaben des Schrifttums. Die erste Ausbeute an umkrystallisiertem Zucker beträgt 50% d. Th. Durch Aufarbeiten der Mutterlaugen wird eine Gesamtausbeute von 70% erreicht.

4.) 3-Methylgluconsäure

Den Zucker oxydierten wir entweder — bei kleineren Ansätzen — mit Bariumhypojodit nach W. F. Goebel[3]), oder — bei größeren Versuchen — nach der sehr schönen Methode von H. S. Isbell und H. L. Frush[4]) durch Elektrolyse mit Calciumbromid und Calciumcarbonat. Wir beschreiben den größeren Versuch.

110 g reine krystallisierte 3-Methyl-α-glucose (der nicht krystallisierte Anteil des bei der obigen Hydrolyse erhaltenen Zuckers, der vor allem die β-Form enthalten sollte, ergab bei der Oxydation keine brauchbaren Ergebnisse) werden in einem 2 Liter-Filtrierstutzen zusammen mit 37 g 90%-igem $CaBr_2$ (Merck) und 70 g gefälltem $CaCO_3$ in 1500 ccm Wasser gelöst. Als Elektroden dienen zwei Platindrahtnetze von je 55 qcm Fläche, die der Biegung der Stutzenwand angepaßt einander gegenüber durch Klemmschrauben am Stutzenrand festgehalten werden. Während der Elektrolyse wird lebhaft mechanisch gerührt und die Temperatur zwischen 15 und 20° (nicht über 25°) gehalten, was durch gute äußere Eiskühlung und Regulierung der Strom-

---

[1]) J. C. Irvine u. Th. P. Hogg, J. chem. Soc. London **105**, 1392 (1914).

[2]) J. C. Irvine u. J. P. Scott, J. chem. Soc. London **103**, 572 (1913).

[3]) J. biol. Chemistry **72**, 813 (1927).

[4]) J. Res. nat. Bur. Standards **6**, 1145 (1931); C. 1931, II, 3331; vgl. auch M. Steiger, Helv. chim. Acta **19**, 191 (1936).

stärke erreicht wird. Es bildet sich im Verlauf der Elektrolyse, wie auch die amerikanischen Autoren beschreiben, an der Kathode eine feste Kruste, deren Bildung aber durch häufiges Umpolen vermieden werden kann. Es wird zunächst während 5—6 Stunden bei 3,5 Amp. (80 Volt-Gleichstromleitung mit Schiebewiderstand) elektrolysiert. Nun wird die Stromstärke allmählich vermindert, so daß nach Ablauf von weiteren 3—4 Stunden 1 Amp. erreicht ist. Die Oxydation ist jetzt fast beendet, es tritt Bromgeruch auf. Nach weiterer Elektrolyse von 1 Stunde bei 0,5 Amp. wird der Versuch abgebrochen. Die nun gelb gefärbte (Brom) Lösung gibt nur noch eine sehr schwache Fehlingsche Reaktion. Das gesamte Reaktionsgemisch wird in einem Rundkolben $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die geringe Menge freien Broms verschwindet und alle Säure und deren Lacton in das Kalksalz umgewandelt wird. Nach Absaugen des unverbrauchten Calciumcarbonats werden aus der farblosen Lösung die Bromionen mit 60—65 g Silbercarbonat entfernt. Das überschüssige Silber wird mit Schwefelwasserstoff weggenommen und die schließlich erhaltene Lösung i. V. zum dicken Sirup eingedampft. Die Ausbeute von 130 g Kalksalz entspricht der Th.

Phenylhydrazid der 3-Methylgluconsäure. 14,5 g sirupöse 3-Methylgluconsäure (durch Oxydation des Zuckers mit Bariumhypojodit direkt oder aus dem Kalksalz mit Oxalsäure gewonnen) werden in 150 ccm Wasser mit 14 g Phenylhydrazin versetzt und 45 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wird mit Tierkohle versetzt, filtriert und i. V. eingeengt. Der erhaltene Sirup wird in wenig abs. Alkohol gelöst und mit Krystallen, die man durch Verreiben eines Tropfens der alkoholischen Lösung mit Chloroform gewinnen kann, geimpft. Die Abscheidung des rohen Phenylhydrazids, das bei 135° schmilzt, dauert einige Tage. Das Präparat wird mehrmals aus abs. Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann konstant bei 140—141° u. Zers. Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt 13 g (62% d. Th.). Das Phenylhydrazid ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Methanol. In abs. Alkohol löst es sich kalt ziemlich schwer, heiß leicht. In Essigester oder Aceton löst es sich bei längerem Kochen ein wenig; aus den eingeengten, erkalteten Lösungen scheidet es

sich sehr rein aus. Chloroform, Äther, Benzol und Petroläther lösen die Verbindung nicht.

4,570 mg Subst.: 8,720 mg CO_2, 2,650 mg H_2O. — 4,860 mg Subst.: 3,865 mg AgJ.

$C_{13}H_{20}O_6N_2$ (300,18)	Ber.	C 51,97	H 6,71	OCH_3 10,33
	Gef.	„ 52,04	„ 6,49	„ 10,51

$\alpha]_D^{20} = (-0{,}14^0 .5) : (1.0{,}4002) = -1{,}7 \pm 0{,}2^0$ (Wasser). $[M]_D = -5{,}2^0$.

Zur Bestimmung der Drehung der freien 3-Methylgluconsäure und ihres Natriumsalzes spalteten wir das Phenylhydrazid nach der bewährten Methode von R. M. Hann und C. S. Hudson[1]).

20 g Phenylhydrazid werden in 250 ccm Wasser gelöst und 5 Stunden lang mit 16 g Kupfersulfat auf dem Wasserbad erhitzt. Man filtriert vom metallischen Kupfer ab, entfernt noch vorhandene Kupferionen mit Schwefelwasserstoff, dessen Überschuß man durch Erwärmen i. V. vertreibt. Die Lösung wird in der Wärme mit Barytlösung schwach alkalisch gemacht, zur Entfernung des Bariumsulfats über Talkum abgesaugt und nach Erkalten zur Wegnahme basischer aromatischer Zersetzungsprodukte ausgeäthert. Nun wird wieder mit Schwefelsäure versetzt und die saure Lösung nach Absaugen vom Bariumsulfat zur Beseitigung saurer aromatischer Spaltprodukte ausgeäthert. Der Überschuß an Schwefelsäure wird dann mit Bleiacetat weggenommen und das Filtrat des Bleisulfats, wie üblich, mit H_2S entbleit. Die so erhaltene Lösung wird durch wiederholtes Eindampfen i. V. von Schwefelwasserstoff und Essigsäure völlig befreit. Es hinterbleiben 12 g (86% d. Th.) 3-Methylgluconsäure als schwachgelber Sirup.

Drehung des Natriumsalzes. 3 ccm einer Lösung, welche, der titrimetrischen Bestimmung zufolge, 0,36138 g Säure (Mol.-Gew. 210,11) enthielten, wurden mit der äquivalenten Menge (1,72 ccm) n-NaOH versetzt, $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten zu 5 ccm mit Wasser gefüllt. Diese Lösung enthielt 0,36138.232,15:210,11 = 0,39925 g 3-methylgluconsaures Natrium (Mol.-Gew. 232,15) in 5 ccm Lösung.

$[\alpha]_D^{20} = (+1{,}24^0 .5) : (1.0{,}39925) = +15{,}6 \pm 0{,}2^0$ (Wasser). $[M]_D = +36^0$.

[1]) J. Amer. chem. Soc. **56**, 957 (1934).

Drehung der freien Säure. 3 ccm der oben verwendeten Natriumsalzlösung, enthaltend $^3/_5$ von 1,72 = 1,03 Millimol Salz, wurden mit 1,03 ccm n-HCl versetzt, mit Wasser zu 5 ccm aufgefüllt und sofort polarisiert. Die Konzentration an freier Säure betrug 1,03.210,11 : 1000 = 0,2164 g in 5 ccm.

$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}41^\circ \cdot 5) : (1 \cdot 0{,}2164) = -9{,}4 \pm 0{,}2^\circ$. $[M]_D = -19{,}7^\circ$.

Beim Stehenlassen steigt die spez. Drehung der Säure an. Sie erreichte nach 2 Tagen den Wert von + 9,5°. Die Drehung des Lactons der 3-Methylgluconsäure ist also größer als + 9,5°.

5.) 2-Methyl-d-arabinose

Der Abbau der 3-Methylgluconsäure wurde mit Wasserstoffsuperoxyd[1]) durchgeführt.

Zu einer Lösung von 130 g 3-methylgluconsaurem Calcium (sirupös, gewonnen aus der elektrolytischen Oxydation des Zuckers) und 15,24 g Bariumacetat (1 Krystallwasser) in 1 Liter Wasser werden 47 ccm Eisen-III-sulfat-lösung (1 ccm enthält 0,1583 g Fe-III-sulfat, jodometrisch bestimmt) gefügt. Man kocht auf und saugt vom Bariumsulfat über Talkum ab. Die bernsteinfarbige Lösung wird nun bei 35° mit 90 ccm 30%-ige H_2O_2 versetzt. Nach einigen Minuten beginnt die Gasentwicklung, die Temperatur steigt und wird durch äußere Kühlung auf 55° gehalten. Die Lösung ist mißfarbig dunkelbraun. Nach $^1/_2$ Stunde ist die Gasentwicklung beendet; man kühlt auf 40° ab und setzt von neuem 90 ccm H_2O_2 zu. Die Farbe der Lösung wird hellbraun, und bald setzt eine ähnliche Reaktion ein wie zuvor. Wenn auch die zweite Gasentwicklung beendet ist, saugt man mit Tierkohle ab und engt i. V. bis zu einem dickflüssigen Sirup ein. Diesen versetzt man mit 1200 cm Methanol, kocht kurz auf und läßt erkalten. Hierbei scheidet sich ein großer Teil der Kalksalze flockig ab. Man saugt ab, wäscht mit 300 ccm Methanol nach und fällt im Filtrat unter Umschütteln mit 900 ccm Äther nochmals Kalksalze aus. Nach ihrer Entfernung wird die Lösung, zuletzt i. V., zur Trockne eingedampft und der anfallende Sirup in abs. Alkohol aufgenommen, wobei noch eine kleine Menge

[1]) O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1573 (1898); **32**, 550 (1899); **35**, 2360 (1902); R. C. Hockett u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1632 (1934).

von Kalksalzen ungelöst bleibt. Die filtrierte, fast farblose alkoholische Lösung hinterläßt beim Eindampfen 50 g (54% d. Th.) sirupöse 2-Methylarabinose. Bei einem kleineren Ansatz wurden 65% Ausbeute an Zucker, titriert mit Hypojodit[1]), erhalten.

2-Methyl-methyl-arabinosid. 50 g der durch Abbau gewonnenen rohen, gut getrockneten 2-Methylarabinose werden in 200 ccm trocknem Methylalkohol, der 0,7% Chlorwasserstoffsäure enthält, gelöst. (Die für Glykosidierungen übliche HCl-Konzentration von 0,25% reicht hier nicht aus, da der Rohzucker meist noch Spuren von Kalksalzen enthält.) Die Lösung wird, auf 4 Einschmelzröhren verteilt, 50 Stunden lang auf 100° erhitzt, danach mit 7,5 g (ber. 5,2) Silbercarbonat von Chlorionen frei gemacht und i. V. eingedampft. Nach 2-maliger Destillation i. Hochv. werden 36 g (67% d. Th.) 2-Methyl-methyl-arabinosid vom $Sdp._{0,1}$ 117—118° oder $Sdp._{14}$ 165—168° erhalten. Das Glykosid ist ein farbloser, sehr hygroskopischer Sirup, der bis jetzt noch nicht krystallisierte. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Dioxan, schwer in Essigester. Die wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren.

3,960 mg Subst.: 6,770 mg CO_3, 2,740 mg H_2O. — 1,645, 1,818 mg Subst.: 4,350, 4,810 mg AgJ.

$C_7H_{14}O_5$ (178,11)	Ber.	C 47,16	H 7,92	OCH_3	34,83
	Gef.	„ 46,63	„ 7,74	„	34,94, 34,95

$[\alpha]_D^{20} = (-1{,}38° \cdot 10) : (1 \cdot 0{,}8950) = -15{,}4 \pm 0{,}2°$ (Wasser).

Spaltung des 2-Methyl-methyl-arabinosids. 10 g 2-Methyl-methyl-arabinosid werden in 100 ccm n-Schwefelsäure 6 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Sodann wird die Schwefelsäure unter leichtem Erwärmen mit $BaCO_3$ entfernt und die Lösung i. V. zum Sirup eingedampft. Dieser wird in abs. Alkohol gelöst, die Lösung wird filtriert und wieder i. V. eingedampft, bis die 2-Methylarabinose als nur sehr wenig gefärbter, stark hygroskopischer Sirup zurückbleibt. Auch der über das Glykosid gereinigte Zucker zeigt keine Neigung zur Krystallisation. Er ist in Wasser, Methanol,

[1]) R. Willstätter u. G. Schudel, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 780 (1918).

Äthanol, Eisessig und Pyridin leicht löslich; auch Dioxan löst gut. Schwer löslich ist er in Essigester und Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther.

Zur Messung der Drehung wurde die Konzentration einer Zuckerlösung durch Titration mit Hypojodit und durch Eintrocknen von 1 ccm der Lösung bestimmt. Die Werte stimmten bis auf 3% überein.

$[\alpha]_D^{20} = (-12{,}13^\circ .5) : (1.0{,}5935) = -102 \pm 3^\circ$ (Wasser).

Weder mit gewöhnlichem, noch mit Benzylphenylhydrazin oder p-Brom-phenylhydrazin erhielten wir ein krystallisierendes Hydrazon.

p-Toluol-sulfhydrazon der 2-Methylarabinose. Eine Lösung von 3 g roher 2-Methylarabinose in 10 ccm abs. Alkohol wird mit einer heißen Lösung von 3 g p-Toluolsulfhydrazin [1]) in 7 ccm abs. Alkohol vermischt und $^1/_2$ Stunde lang unter Rückflußkühlung gekocht. Noch in der Hitze beginnt die Abscheidung des Hydrazons, das nach Erkalten abgesaugt und einige Male aus abs. Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute von 5 g reiner Substanz entspricht 80% d. Th. Das p-Toluolsulfhydrazon der 2-Methylarabinose schmilzt u. Zers. bei 141°. Es löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Methanol und Eisessig und recht schwer in Äthanol. Bei längerem Kochen in Äthanol zersetzt es sich. In Essigester, Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin ist es unlöslich.

4,120 mg Subst.: 7,060 mg CO_2, 2,280 mg H_2O. — 4,113, 4,575 mg Subst.: 2,945, 3,345 mg AgJ.

$C_{13}H_{20}O_6N_2S$ (332,3)	Ber.	C 46,94	H 6,02	OCH_3 9,34
	Gef.	„ 46,74	„ 6,19	„ 9,46, 9,65

$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}35^\circ .5) : (1.0{,}104) = -16{,}8 \pm 0{,}5^\circ$ (Wasser, Anfangsdrehung)

$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}43^\circ .5) : (1.0{,}104) = -20{,}6^\circ$ (Enddrehung nach 3 Tagen).

Beim Versuch, das Hydrazon mit Benzaldehyd zu spalten, konnten wir keine Zuckerlösungen erhalten, die frei von Zersetzungsprodukten des Toluolsulfhydrazins waren.

Umwandlung der 2-Methylarabinose in Arabinosephenylosazon. 0,5665 g 2-Methylarabinose werden mit 6 ccm Wasser, 1,8 g Phenylhydrazin und 0,5 ccm Eisessig auf dem Wasserbad erhitzt. Nach $1^1/_2$ Stunden ist noch keine Ab-

[1]) K. Freudenberg u. F. Blümmel, Liebigs Ann. Chem. **440**, 51 (1924).

scheidung zu beobachten; die Lösung ist orangefarbig. Auch nach weiteren 2 Stunden des Erhitzens ist noch kein Osazon ausgeschieden. Es wird nochmals $^1/_2$ ccm Eisessig zugefügt und 4 Stunden weiter erhitzt. Dabei scheidet sich ein braunes Öl ab, das, nach dem Erkalten mehrmals mit Wasser verrieben, zu einer schwarzbraunen Masse erhärtet. Diese löst sich in Äther und liefert beim Einengen Krystalle, die abgesaugt und mit Benzol gewaschen werden. Aus Benzol, dem 1 Tropfen Methanol zugesetzt ist, erhält man das Osazon in gelben Nadeln, die u. Zers. bei 157° schmelzen und im Gemisch mit d-Arabinose-phenylosazon (aus Arabinose, bei 160° schmelzend) bei 158° schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gering. Die Substanz ist methoxylfrei.

3,100 mg Subst.: 7,010 mg CO_2, 1,690 mg H_2O. — 2,700 mg Subst.: 0,397 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{17}H_{20}O_3N_4$	Ber.	C 62,10	H 6,14	N 17,1
	Gef.	„ 61,67	„ 6,10	„ 16,65

6.) 2-Methyl-d-arabonsäure

8,6 g 2-Methylarabinose, erhalten aus der Spaltung reinen 2-Methyl-methyl-arabinosids, oxydierten wir nach der Methode von W. F. Goebel[1]) mit 666 ccm 0,3 n-Jod-jodbariumlösung und 65 g $Ba(OH)_2.8\,H_2O$ in 1000 ccm Wasser. Es resultierten 6,93 g 2-Methylarabonsäure (acidimetrisch bestimmt); das entspricht einer Ausbeute von 73% d. Th. Das Lacton der 2-Methylarabonsäure krystallisiert leicht, wenn man eine Lösung der Säure in einem Schälchen auf dem Wasserbad eindampft und den dicken Sirup einige Zeit im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und Ätzkali aufbewahrt. Man erhält es auch, wenn man die sirupöse Säure im Vakuum gut trocknet, dann wiederholt mit Essigester auskocht, die vereinigten Auszüge einengt und animpft. Nach 1-maligem Umkrystallieren aus abs. Alkohol wird das Lacton in derben Krystallen vom Schmp. 87° erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser, weniger, leicht in Methanol, noch weniger, aber doch noch beträchtlich in Äthanol und Eisessig. Schwer löst es sich in Essigester noch schwerer in Äther und gar nicht in Chloroform, Benzol und Petroläther.

[1]) J. biol. Chemistry 72, 809 (1927).

3,960 mg Subst.: 6,480 mg CO_2, 2,250 mg H_2O. — 2,610, 4,385 mg Subst.: 3,867, 6,300 mg AgJ.

$C_6H_{10}O_5$ (162,08)	Ber.	C 44,42	H 6,22	OCH_3 19,14	
	Gef.	„ 44,63	„ 6,35	„ 19,57,	18,98

0,1000 g verbrauchten auf dem Wasserbad 6,15 (berechnet 6,17) ccm n/10-NaOH (Phenolphth.).

$[\alpha]_D^{20} = (+ 2{,}76° .5):(1.0{,}2617) = + 52{,}7 \pm 0{,}4°$ (Wasser, Anfangsdrehung).

$[M]_D = + 85{,}5°$. $[\alpha]_D^{20} = + 47{,}4°$ nach 90 Stunden.

Phenylhydrazid der 2-Methylarabonsäure. 1,4 g Lacton werden in 10 ccm Wasser mit 1,3 g frisch destilliertem Phenylhydrazin 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wird filtriert und in einem Schälchen eingeengt. Der entstehende Sirup, mit wenig abs. Alkohol verrieben und bis zur Trübung mit Äther versetzt, liefert über Nacht im Exsiccator das Phenylhydrazid in harten Drusen krystallisiert. Diese werden mit Essigester verrieben, abgesaugt und zunächst mit Essigester, dann mit abs. Alkohol gründlich gewaschen. Aus abs. Alkohol erhält man schöne weiße Nadeln vom Schmp. 158—159° (Zers.). Das Phenylhydrazid ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Methanol. Schwer löslich ist es in abs. Alkohol, nahezu unlöslich in Äther, Essigester und Benzol.

4,290 mg Subst.: 8,410 mg CO_2, 2,590 mg H_2O. — 5,350 mg Subst.: 0,496 ccm N (24°, 754 mm). — 4,845, 4,090 mg Subst.: 4,300, 3,689 mg AgJ.

	$C_{12}H_{18}O_5N_2$ (270,16)				
Ber.	C 53,30	H 6,70	N 10,37	OCH_3 11,48	
Gef.	„ 53,46	„ 6,75	„ 10,57	„ 11,72,	11,90

$[\alpha]_D^{20} = (- 1{,}15° .5):(1.0{,}2500) = - 23{,}0 \pm 0{,}4°$ (Wasser). $[M]_D = - 62{,}1°$.

Amid der 2-Methylarabonsäure. Die Lösung von 1 g Lacton in 5 ccm abs. Alkohol wird unter Eiskühlung mit NH_3 gesättigt. Schon während des Einleitens von Ammoniak scheidet sich das Amid in zu Drusen vereinigten feinen Nädelchen ab. Man läßt noch einige Stunden in Eis stehen, isoliert dann das Amid und trocknet es im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure und Ätzkali. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus abs. Methanol erhält man lange, feine, weiße Nadeln vom Schmp. 131°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in abs. Methanol, schwer löslich in abs. Äthanol und unlöslich in Essigester, Äther, Benzol und Petroläther. Die wäßrige Lösung des Amids gibt erst nach einigem Stehen (5—10 Minuten) in

der Kälte, rascher nach Erwärmen mit Nesslers Reagens eine positive Reaktion auf NH_4OH im Gegensatz zum Ammoniumsalz (vgl. unten), welches diese Reaktion sofort liefert.

4,140 mg Subst.: 6,115 mg CO_2, 2,770 mg H_2O. — 5,800 mg Subst.: 0,401 ccm N (22°, 764 mm). — 4,331 mg Subst.: 5,615 mg AgJ.

$C_6H_{13}O_5N$ (179,14)	Ber. C 40,15	H 7,32	N 7,84	OCH_3 17,32
	Gef. „ 40,29	„ 7,49	„ 8,04	„ 17,13

$[\alpha]_D^{20} = (-2{,}28° .5):(1.0{,}2140) = -53{,}2 \pm 0{,}3°$ (Wasser). $[M]_D = -95{,}4°$.

Das Amidhydrat der 2-Methylarabonsäure wird erhalten, durch Umkrystallisieren von wasserfreiem Amid aus 70—80%-igen Alkohol. Es krystallisiert in etwas derberen Krystallen, die bei 96—97° schmelzen. Die Löslichkeit des Hydrats gleicht derjenigen des wasserfreien Amids.

3,980 mg Subst.: 5,360 mg CO_2, 2,650 mg H_2O. — 5,43 mg Subst.: 0,347 ccm N (24°, 753 mm).

$C_6H_{15}O_6N$ (197,16)	Ber.	C 36,52	H 7,67	N 7,11
	Gef.	„ 36,73	„ 7,45	„ 7,27

Ammoniumsalz der 2-Methylarabonsäure. Eine kleine Menge krystallisiertes Lacton oder sirupöse Säure wird in überschüssigem konz. Ammoniak gelöst; die Lösung wird zur Hydrolyse vielleicht gebildeten Amids auf dem Wasserbad erhitzt, dann zum Sirup eingeengt. Diesen nimmt man in Alkohol auf und versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Äther. Nach einigem Stehen scheidet sich das Ammoniumsalz in farblosen, zu Sternchen vereinigten Krystallen aus. Der Schmelzpunkt des durch Umfällen aus wäßrigem Alkohol mit Äther erhaltenen reinen Salzes beträgt 146°. Die Substanz gibt mit Nesslers Reagens sofort eine positive Reaktion.

4,130 mg Subst.: 5,560 mg CO_2, 2,790 mg H_2O. — 6,650 mg Subst.: 0,396 ccm N (23°, 754 mm).

$C_6H_{15}O_6N$ (197,16)	Ber.	C 36,52	H 7,67	N 7,11
	Gef.	„ 36,72	„ 7,56	„ 6,81

$[\alpha]_D^{20} = (-1{,}64° .5):(1.0{,}2957) = -27{,}7 \pm 0{,}2°$ (Wasser). $[M]_D = -54{,}6°$.

Drehung der freien 2-Methylarabonsäure. 0,09857 g Ammoniumsalz werden mit 0,5 ccm n-HCl versetzt, mit Wasser zu 5 ccm aufgefüllt und sofort polarisiert. Die Lösung enthält $^1/_2$ Millimol freie Säure (180,1), d. h. 0,0900 g in 5 ccm.

$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}64° .5):(1.0{,}0900) = -35{,}5 \pm 1°$ (Wasser). $[M]_D = -64°$.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über die Einführung der Azidgruppe in Komplexsalze[1])

Von **Wilhelm Strecker** und **Ernst Schwinn**

(Eingegangen am 21. März 1939)

Die Untersuchungen der Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, die von Curtius und Rissom[2]) durchgeführt wurden, beschränkten sich in der ersten Zeit nach ihrer Entdeckung hauptsächlich auf die Darstellungsmethoden, explosiven Eigenschaften und die sonstigen physikalischen Konstanten. Schon dabei zeigte sich, daß die Azide in vieler Beziehung den Chloriden ähneln, so daß man in späterer Zeit den Azidrest unter die „Pseudohalogene" eingereiht hat. Nicht nur bei einfachen Chloriden ließ sich ein Chloratom durch die Azidgruppe ersetzen, sondern auch bei Halogenosalzen war dieser Ersatz möglich. Auch in anderen komplexen Salzen, in denen Ammoniak, Pyridin und Äthylendiamin als Komponenten des Komplexes auftraten, konnte die Azidgruppe ein Chloratom ersetzen, und von Curtius und Rissom[3]), E. Oliveri-Mandalà und G. Comella[4]), L. M. Dennis und H. Isham[5]) sind bei verschiedenen Metallen schon pyridin- und ammoniakhaltige Metallazide dargestellt worden. Eine systematische Substitution von Chlor in Komplexsalzen des Kobalts ist zuerst von W. Strecker und H. Oxenius[6]) in Angriff genommen worden. Dabei hat sich gezeigt, daß es nicht nur möglich ist, ionogen gebundene Chloratome gegen den Azidrest einzutauschen,

[1]) Herrn Prof. Darapsky zum 65. Geburtstag gewidmet.
[2]) J. prakt. Chem. [2] **58**, 261—309 (1898).
[3]) J. prakt. Chem. [2] **58**, 294 (1898).
[4]) Gazz. chim. ital. **52**, I, 112—115 (1921—1922).
[5]) J. Amer. chem. Soc. **29**, I, 19—22 (1907); C. **1907**, I 1, 930—931.
[6]) Z. anorg. allg. Chem. **218**, 151—160 (1934).

sondern daß es auch gelingt, die gleiche Substitution innerhalb des Komplexes zu erreichen.

Um festzustellen, ob auch bei anderen Metallen, die nicht im gleichen Maße wie das Kobalt zur Komplexbildung befähigt sind, Verbindungen analoger Art existenzfähig seien, haben wir eine größere Reihe von Elementen aus den verschiedenen Gruppen des periodischen Systems auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Komplexsalzen, in denen an Stelle von Chlor die Azidgruppe enthalten ist, geprüft.

Beim Silber und beim Thallium hatten unsere Versuche keinen Erfolg, da aus den Lösungen, die die Komponenten der Komplexsalze enthielten, beim Eindunsten Ammoniak entwich, so daß stets Silberazid oder Thalliumazid zurückblieb.

Beim Kupfer entstand an Stelle des erwarteten Tetramminsalzes ein Komplexsalz, das der Formel $[Cu(NH_3)_2]N_6$ entsprach. Die Abspaltung des Ammoniaks läßt sich hier verhindern, wenn in einer Ammoniakatmosphäre eingedunstet wird, oder wenn die Temperatur durch Verwendung von flüssigem Ammoniak bei der Erzeugung des Komplexsalzes möglichst niedrig gehalten wird. Die Amminsalze stehen hinsichtlich ihrer explosiven Eigenschaften den einfachen Aziden nicht nach. Sie färben sich bei langsamem und vorsichtigem Erhitzen allmählich dunkel und detonieren dann mit äußerster Heftigkeit, so daß vielleicht angenommen werden darf, daß aus dem Amminazid zunächst das Kupferazid unter Verlust des Ammoniaks entsteht.

Das Komplexsalz, in dem an Stelle von Ammoniak Pyridinreste getreten sind, zeigt ein ganz ähnliches Verhalten. Hier ist der Rückgang des Pyridingehaltes von 4 Mol. Pyridin auf 2 Mol. auf keine Weise zu verhindern, und auch die Auflösung von Kupferazid in Pyridin führt nicht zu einem pyridinreicheren Produkt.

Desgleichen scheint es auch nicht möglich zu sein, mehr als 2 Mol. Äthylendiamin in das komplexe Azid hineinzubringen, denn sowohl bei der Umsetzung eines komplexen Sulfates mit 3 Mol. Äthylendiamin als auch bei der Auflösung von Kupferazid in überschüssigem Äthylendiamin wurde stets ein Azid mit 2 Mol. Äthylendiamin im Komplex erhalten.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Komplexsalzen, aus deren Lösungen beim Eindunsten das Ammoniak entwich,

verlieren die Lösungen der Zinkamminazide Stickstoffwasserstoffsäure, da bei mehreren Versuchen stets azidfreie Produkte erhalten wurden.

Es scheint daher die von L. M. Dennis und H. Isham[1]) angegebene Methode der Ausfällung des Diammin-zinkazids aus methylalkoholischer Lösung von Zinkazid mit gasförmigem Ammoniak die einzige Möglichkeit zur Gewinnung von solchen Verbindungen zu sein. Anders ist es bei den Komplexsalzen mit organischen Komponenten, denn Dipyridin-zinkazid entsteht glatt durch Fällung von Dipyridin-zinkchlorid mit Natriumazid in siedendheißer wäßriger Lösung. L. M. Dennis und H. Isham[2]) haben das gleiche Salz durch Umsatz von Zinkazid mit Pyridin erhalten. Vom Äthylendiamin wurden sogar 3 Mol. in den Komplex übernommen, wenn man das Salz Triäthylendiaminzinkchlorid mit Silberazid umsetzt.

Cadmiumazid lagert 2 Ammoniakmoleküle oder 2 Mol. eines Amins ein.

Ganz anders verhält sich das Quecksilber. Aus einer heißen Lösung von Mercuriazid fällt Ammoniak ein gelbes, sehr explosives Krystallpulver. Das gleiche Produkt entsteht, wenn man Quecksilberazid unter Zugabe von Ammoniumazid in Ammoniak auflöst und die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach der Analyse enthält diese Verbindung 2 Atome Quecksilber und 4 Atome Stickstoff, von denen 3 zu einer Azidgruppe gehören, da durch Schwefelsäure Stickstoffwasserstoffsäure daraus frei gemacht wird. Die Verbindung ist also ein Salz der Stickstoffwasserstoffsäure und analog zusammengesetzt wie das von E. O. Franklin[3]) dargestellte Ammon-basische Mercurijodid und das Ammon-basische Mercuribromid, für die die Formeln Hg=N—Hg—J und Hg=N—Hg—Br angenommen werden. Sie ist demgemäß als Ammon-basisches Mercuriazid zu bezeichnen, für das die Formel Hg=N—Hg—N_3 in Betracht kommt.

Bei der Behandlung des Quecksilberazids mit Pyridin erfolgt Einlagerung unter Bildung einer Verbindung von der Formel $[Hg(C_5H_5N)]N_6$.

[1]) J. Amer. chem. Soc. **29**, I, 20 (1907).
[2]) J. Amer. chem. Soc. **29**, I, 21 (1907).
[3]) Z. anorg. allg. Chem. **46**, 21—24 (1905).

Bei den komplexen Aziden des Chroms schied das einfache Chromazid als Ausgangsmaterial völlig aus, da das dem Chromchlorid entsprechende Azid[1]) zu wenig beständig ist, genau so wie auch bei den früher bearbeiteten komplexen Aziden des Kobalts das einfache Kobaltazid nicht als Ausgangsmaterial dienen konnte. Man mußte vielmehr hier wie dort von den fertigen Komplexsalzen ausgehen und durch Substitution der Sulfatgruppe oder des Chlors die Azidverbindung zu erhalten versuchen.

So konnte aus dem Hexamin-chromisulfat oder -chlorid das Hexamin-chromiazid gewonnen werden. Desgleichen entstanden aus dem Chloro-pentammin-chromisulfat oder -chlorid die entsprechenden Azide.

Versuche in Salzen dieser Art, die Azidgruppe mit nichtionoger Bindung in den Komplex einzuführen, ließen sich leider nicht durchführen. Carbonatosalze, die beim Kobalt diesen Effekt zu erreichen gestatten, sind in der Reihe des Chroms nicht bekannt. Oxalatosalze und Aquosalze, bei denen der Ersatz versucht wurde, bleiben beim Aufdestillieren von Stickstoffwasserstoffsäure unverändert.

Beim Nickel werden 6 Mol. Ammoniak oder Pyridin oder 3 Mol. Äthylendiamin in das Azid eingelagert. Diese Verbindungen sind aber nicht sehr beständig. Sie geben beim Liegen an der Luft Ammoniak bzw. Pyridin ab und gehen in Verbindungen mit 2 Mol. Ammoniak oder Pyridin im Komplex über.

Versuche über die explosiven Eigenschaften der komplexen Azide ließen erkennen, daß in erster Linie die Explosivkraft des Azids abhängig ist von dem dem Komplex zugrunde liegenden Metallazid. Die komplexen Amminverbindungen sind weniger stoß- und schlagempfindlich, beim Erhitzen aber detonieren sie ebenso heftig wie die Metallazide. Diese Erscheinung erklärt sich aus der Beobachtung, daß die Amminverbindung beim Erhitzen zunächst Ammoniak abspaltet und in das Azid übergeht, das dann detoniert. Die Salze, die Pyridin im Komplex enthalten, explodieren beim raschen Erhitzen mit

[1]) E. Oliveri-Mandalà u. G. Comella, Gazz. chim. ital. I 52, 114 (1921—1922).

wesentlich geringerer Heftigkeit, da hier die Pyridinmoleküle wahrscheinlich die Empfindlichkeit stark herabsetzen. Ebenso ist die Stoß- und Schlagempfindlichkeit stark gemindert. Beim langsamen Erhitzen geben diese Verbindungen das Pyridin unter Verfärbung ab. Es hinterbleiben jetzt die einfachen Azide mit ihrer früheren Explosivkraft. Eine Ausnahme von diesem Verhalten machen die komplexen Azide mit Äthylendiamin. Beim Erhitzen schmelzen diese Verbindungen nämlich zuerst, färben sich dann dunkel und verpuffen.

Auch in wäßriger Lösung zeigen die Äthylendiaminderivate ein abweichendes Verhalten. Sie sind, abgesehen von den Chromverbindungen, die besonders leicht hydrolysiert werden, beim Erwärmen ihrer Lösungen beständig, während die Ammin- und Pyridinderivate Stickstoffwasserstoffsäure, Ammoniak und Pyridin abspalten.

Versuche[1])

Diammin-kupferazid

Das Salz wurde aus einer Lösung von 2 g Tetramminkupfersulfat mit einem Überschuß von Natriumazidlösung gefällt. Der Niederschlag wird durch gründliches Waschen mit Wasser vom anhaftenden Natriumazid und Sulfat befreit und dann vorsichtig getrocknet. Das gleiche Salz erhält man in großen stahlblauen, im durchfallenden Licht dunkelgrün aussehenden Krystallen, wenn man Kupferazid, das aus Kupfervitriollösung mit Natriumazidlösung gefällt wurde, in konz. Ammoniak auflöst und die tiefblaue Lösung an der Luft eindunsten läßt.

0,1997 g Subst.: 0,0697 g Cu. — 0,1505 g Subst. verbrauchten 16,6 ccm n/10 - H_2SO_4. — 0,1046 g Subst. verbrauchten 11,52 ccm n/10-NaOH.

$[Cu(NH_3)_2]N_6$	Ber.	Cu 34,99		NH_3 18,75		N_3 46,26
	Gef.	„ 34,90		„ 18,79		„ 46,28

In kaltem Wasser ist das Diammin-kupferazid gänzlich unlöslich. Durch längeres Erwärmen oder Kochen mit Wasser wird das Salz unter Stickstoffwasserstoffsäureabspaltung zersetzt. Es entstehen zunächst hellgrün gefärbte, später braune

[1]) Genaue Arbeitsvorschriften finden sich in der Dissertation von E. Schwinn. Marburg 1937.

Zersetzungsprodukte, die nicht mehr explosiv sind. Verd. und konz. Säuren lösen das Diammin-kupferazid unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure. Die Empfindlichkeit gegen Stoß und Reibung ist beim Diammin-kupferazid geringer als beim Kupferazid. Dagegen explodiert es, auf dem Metallspatel erhitzt, ebenso heftig wie das Kupferazid.

Tetrammin-kupferazid

0,5 g Kupferazid wurden in einem mit Kohlensäure–Äthermischung gekühlten Röhrchen mit flüssigem Ammoniak überschichtet und einige Minuten der Einwirkung des flüssigen Ammoniaks überlassen. Wenn dann aus dem durch ein Natronkalkrohr vor dem Luftzutritt geschützten Röhrchen das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet wird, so hinterbleibt das Tetrammin-kupferazid.

0,3818 g Subst.: 0,1085 g Cu. — 0,2437 g Subst. verbrauchten 44,12 ccm n/10-H_2SO_4. — 0,4169 g Subst. verbrauchten 39,58 ccm NaOH.

$[Cu(NH_3)_4]N_6$	Ber.	Cu 29,47		NH_3 31,58		N_8 38,96
	Gef.	„ 28,42		„ 30,83		„ 39,90

Das Salz löst sich in Wasser auf unter sofortiger Abspaltung von Ammoniak. Der gleiche Ammoniakverlust erfolgt auch beim Liegen an der Luft. In beiden Fällen gehen 2 Mol. Ammoniak verloren, und es entsteht das Diammin-kupferazid.

Dipyridin-kupferazid

1—2 g Tetrapyridin-kupfersulfat[1]) wurden mit der berechneten Menge Natriumazid, beides in wäßriger Lösung, zusammengebracht. Es fällt sofort ein braungrüner Niederschlag aus, der gut gewaschen, auf Ton getrocknet und im evakuierten Kaliexsiccator von den letzten Feuchtigkeitsspuren befreit wurde. Aus Pyridin krystallisiert das Salz in schönen dunkelgrünen Krystallnadeln.

Das gleiche Produkt entsteht beim Auflösen von Kupferazid in warmem Pyridin. Man erhält hier zunächst eine tief dunkelgrüne Lösung, aus der sich beim Eindunsten an der Luft das Dipyridin-kupferazid in langen, schön ausgebildeten, zu Büscheln angeordneten Nadeln abscheidet.

[1]) S. M. Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **33**, 502 (1886).

0,4699 g Subst.: 0,0971 g Cu. — 0,4856 g Subst. verbrauchten 31,66 ccm n/10-NaOH.

$[Cu(C_5H_5N)_2]N_6$

Ber. Cu 20,80 N_3 27,49 Gef. Cu 20,66 N_3 27,40

Das Dipyridin-kupferazid ist in Wasser in der Kälte vollkommen unlöslich, in der Wärme wird es zersetzt. Alkohol löst das Pyridin ebenfalls nicht. Verd. und konz. Säuren lösen das Salz, indem sie Stickstoffwasserstoffsäure frei machen. Bei längerem Liegenlassen an der Luft wird unter Braunfärbung der Substanz Pyridin abgespalten. Erhitzt man das Salz auf dem Spatel, so spaltet es Pyridin ab, färbt sich braun und detoniert.

Diäthylendiamin-kupferazid

3—5 g Triäthylendiamin-kupfersulfat[1]) wurden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Bariumazid umgesetzt. Die blauen Krystalle, die sich aus dem Filtrat vom Bariumsulfat abschieden, wurden durch mehrfaches Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt.

Will man das Salz durch direkte Vereinigung von Kupferazid mit Äthylendiamin darstellen, so trägt man 2 g Kupferazid in etwas weniger als die berechnete Menge warmen Äthylendiamins ein, um einen Überschuß des Amins zu vermeiden, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit schwer zu entfernen ist. Das Salz kann durch Verreiben mit Alkohol zur Krystallisation gebracht werden.

0,6305 g Subst.: 0,1488 g Cu. — 0,3146 g Subst. verbrauchten 23,55 ccm n/10-NaOH.

$[Cu(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$

Ber. Cu 23,74 N 31,39 Gef. Cu 23,60 N_3 31,46

Das Diäthylendiamin-kupferazid ist in kaltem und warmem Wasser löslich. In Alkohol ist es schwer löslich. Verdünnte und konzentrierte Säuren lösen das Komplexsalz unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure. Erhitzt man das Produkt auf dem Spatel, dann schmilzt es, verfärbt sich und verpufft mit heller Feuererscheinung.

---

[1]) A. Werner u. W. Spruck, Z. anorg. allg. Chem. **21**, 219 (1899).

Dipyridin-zinkazid

2—3 g Zinkdipyridinchlorid[1]) werden unter Zusatz von 2—3 Tropfen Pyridin in siedendem Wasser gelöst. Aus der Lösung fallen mit Natriumazid weiße nadelförmige Krystalle, die aus siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin umkrystallisiert werden.

0,2663 g Subst.: 0,2944 g $(ZnPy_2)(CNS)_2$[2]). — 0,2956 g Subst. verbrauchten 19,31 ccm n/10-NaOH.

$[Zn(C_5H_5N)_2]N_6$ Ber. Zn 21,26 N_3 27,33 Gef. Zn 21,28 N_3 27,45

Das Dipyridin-zinkazid ist in kaltem Wasser vollkommen unlöslich. In heißem Wasser zersetzt es sich unter Abspaltung von Pyridin und Stickstoffwasserstoffsäure. Durch Zusatz einiger Tropfen Pyridin kann diese Zersetzung verhindert werden. In kaltem Alkohol ist es ebenfalls unlöslich, in warmem löst es sich u. Zers. Säuren treiben Stickstoffwasserstoffsäure aus.

Triäthylendiamin-zinkazid

2—3 g Triäthylendiamin-zinkchlorid[3]) werden gelöst in wenig Wasser mit überschüssigem, frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberazid 3—4 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das Filtrat vom überschüssigen Silberazid und vom Chlorsilber wird zur Krystallisation eingedunstet. Die Krystalle werden mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

0,2982 g Subst.: 0,1367 g $Zn_2P_2O_7$. — 0,4037 g Subst. verbrauchten 24,24 ccm n/10-NaOH.

$[Zn(C_2H_4(NH_2)_2)_3]N_6$ Ber. Zn 19,83 N_3 25,50 Gef. Zn 19,67 N_3 25,23

Das Triäthylendiamin-zinkazid löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und erleidet beim Kochen in beiden Lösungsmitteln Zersetzung unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure. Erhitzt man es, dann schmilzt es, verfärbt sich und brennt dann ab. Bei ganz langsamem Erhitzen verpufft es.

Diammin-cadmiumazid

Das Salz wurde erhalten durch Auflösen von 2 g Cadmiumazid in konz. Ammoniak und Fällen mit Aceton.

---

[1]) W. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1578—1580 (1888).
[2]) G. Spacu u. J. Dick, Z. analyt. Chem. **73**, 356—359 (1928).
[3]) A. Werner, Z. anorg. allg. Chem. **21**, 223 (1899).

0,2906 g Subst.: 0,5041 g $Cd(C_9H_6ON)_2$[1]). — 0,4201 g Subst. verbrauchten 35,57 ccm n/10-H_2SO_4. — 0,3409 g Subst. verbrauchten 29,45 ccm n/10-NaOH.

$[Cd(NH_3)_2]N_6$	Ber. Cd	48,76	NH_3	14,78	N_3	36,46
	Gef. „	48,68	„	14,42	„	36,30

Auf dem Nickelspatel erhitzt, explodiert es ziemlich heftig. Verdünnte und konz. Säuren spalten bei gelindem Erwärmen Stickstoffwasserstoffsäure ab. In kaltem und warmem Wasser ist das Salz nur unter Zersetzung löslich.

Dipyridin-cadmiumazid

2—3 g Dipyridin-cadmiumchlorid[2]) wurden in siedendem Wasser, dem einige Tropfen Pyridin zugesetzt waren, gelöst und mit Natriumazid zusammengebracht. Beim Abkühlen mit Eiswasser krystallisiert das Salz in langen, schön ausgebildeten Nadeln.

0,3645 g Subst.: 0,3973 g $(CdPy_2)(CNS)_2$[3]). — 0,3194 g Subst. verbrauchten 17,86 ccm n/10-NaOH.

$[Cd(C_5H_5N)_2]N_6$ Ber. Cd 31,71 N_3 23,71 Gef. Cd 31,69 N_3 23,50

Das Salz läßt sich aus heißem Wasser, dem einige Tropfen Pyridin zugesetzt sind, umkrystallisieren. Ohne Zugabe von Pyridin erleidet es bei starkem Erhitzen in Wasser Zersetzung unter Abspaltung von Pyridin und Stickstoffwasserstoffsäure. Verdünnte oder konz. Säuren lösen das Salz unter Zersetzung. In heißem Alkohol löst es sich leicht, in kaltem schwer, so daß es auch aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Erhitzt man die Substanz langsam, dann schmilzt sie, gibt Pyridin ab, färbt sich gelb und detoniert mit lautem Knall.

Diäthylendiamin-cadmiumazid

Das Äthylendiaminsalz des Cadmiums wurde aus 2—3 g Cadmiumtriäthylen-diaminsulfat[4]) und Bariumazid hergestellt. Aus dem Filtrat vom Bariumsulfatniederschlag wurde es durch Aceton nach vorherigem Einengen der Lösung i. V. als weißes voluminöses Salz ausgefällt.

[1]) R. Berg, Z. analyt. Chem. **71**, 321—326 (1927).
[2]) W. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1584 (1888).
[3]) G. Spacu u. J. Dick, Z. analyt. Chem. **73**, 279—283 (1928).
[4]) A. Werner, Z. anorg. allg. Chem. **21**, 225 (1899).

0,3498 g Subst.: 0,4387 g Cd $(C_9H_6ON)_2$. — 0,4075 g Subst. verbrauchten 25,43 ccm n/10-NaOH.

$[Cd(C_2H_4(NH_2)_2)_2]N_6$ Ber. Cd 35,50 N_3 26,55 Gef. Cd 35,20 N_3 26,23

In kaltem Wasser ist das Komplexsalz sehr leicht löslich. Durch verd. und konz. Säuren wird es zersetzt. Beim Erhitzen auf dem Nickelspatel verhält es sich wie das Kupfersalz.

Ammon-basisches Mercuriazid

1 g Mercuriazid wird in heißem Wasser gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit konz. Ammoniak versetzt, solange noch ein gelber Niederschlag ausfällt. Nach dem Abfiltrieren liefert das Filtrat, auf dem Wasserbad erhitzt, noch eine zweite Krystallisation, die mit der ersten vereinigt wurde.

Wenn man festes Mercuriazid mit konz. Ammoniak übergießt, wobei es sich gelb färbt, $^1/_2$ Stunde lang schüttelt und nun vom Rückstande abfiltriert, so krystallisiert beim Eindunsten der Lösung in schönen gelben Krystallen das gleiche Produkt. Wird der Ammoniaklösung, mit der man das Mercuriazid übergießt, Ammoniumazid zugesetzt, so geht das Azid in beträchtlichen Mengen glatt in Lösung, aus der aber beim Eindampfen das gleiche Ammon-basische Mercuriazid krystallisiert.

Die Quecksilberbestimmung wurde bei diesem Salz durch Abdestillieren des Quecksilbers aus schwefelsaurer Lösung bei 170—180° durchgeführt[1].

0,3256 g Subst.: 0,3318 g HgS. — 0,3256 g Subst. verbrauchten 7,75 ccm n/10-H_2SO_4. — 0,3101 g Subst. verbrauchten 6,98 ccm n/10-NaOH.

Hg_2N_4	Ber.	Hg 87,74	N 3,06	N_3 9,19
	Gef.	„ 87,86	„ 3,33	„ 9,46

Das Salz ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Säuren machen Stickstoffwasserstoffsäure daraus frei. Es ist außerordentlich empfindlich gegen Schlag und Stoß und detoniert beim Erhitzen mit ungeheurer Heftigkeit.

Pyridin-quecksilberazid

2 g Mercuriazid wurden in erwärmtem Pyridin gelöst. Aus der Lösung fällt Wasser quantitativ, Äther oder Alkohol nur

[1] W. Strecker u. K. Conradt, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 2113 bis 27 (1920).

unvollkommen ein weißes Salz, das in kleinen Portionen aus Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Pyridin umkrystallisiert wurde. Es krystallisiert in seidenglänzenden, verfilzten Krystallen, die sich wie Watte zusammenlagern und anfühlen. Zum Trocknen breitet man die Krystalle vorsichtig mit einem Hornspatel auf Filtrierpapier aus und läßt sie an der Luft liegen. Trocknen im Exsiccator ist wegen der Explosionsgefahr unbedingt zu vermeiden, da das Salz gegen mechanische Einflüsse sehr empfindlich ist.

0,1509 g Subst.: 0,2379 g $(HgPy_2)Cr_2O_7$ [1]). — 0,1965 g Subst. verbrauchten 11,03 ccm n/10-NaOH.

$[Hg(C_5H_5N)]N_6$ Ber. Hg 55,16 N_3 23,11 Gef. Hg 55,03 N_3 23,59

In kaltem Wasser ist das Salz vollkommen unlöslich. In der Hitze löst es sich in Wasser und in Alkohol. Durch Reiben mit dem Nickelspatel auf Tonscherben oder durch leichten Schlag explodiert es, und beim Erhitzen detoniert es mit heftigem Knall.

Hexammin-chromiazid

3 g Hexammin-chromisulfat [2]) wurden in der nötigen Menge kalten Wassers gelöst, mit 10%-iger Bariumazidlösung umgesetzt und aufgearbeitet. Das entstandene hellgelbe Krystallpulver wird aus 5—8 ccm kalten Wassers durch Eindunsten umkrystallisiert.

0,2874 g Subst. verbrauchten 30,62 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$. — 0,5093 g Subst. verbrauchten 108,91 ccm n/10-H_2SO_4. — 0,3984 g Subst. verbrauchten 42,32 ccm n/10-NaOH.

$[Cr(NH_3)_6]N_9$	Ber. Cr 18,56	NH_3 36,46	N_3 44,98
	Gef. „ 18,47	„ 36,42	„ 44,64

Das Hexammin-chromiazid ist in kaltem Wasser mit gelber Farbe löslich. Erhitzt man die Lösung auf dem Wasserbad, dann wechselt die Farbe von Gelb nach Rot, vielleicht unter Bildung eines Aquosalzes, dann erfolgt unter Abscheidung grüner Flocken und Entweichen von Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure vollkommene Zersetzung. Der beim Eindampfen hinterbleibende grüne Rückstand ist frei von Azid und enthält

[1]) G. Spacu u. J. Dick, Z. analyt. Chem. **76**, 273—277 (1929).

[2]) H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele a. d. unorg. Experimentalchemie, III. Aufl., Leipzig, 1920, S. 176.

auch nur noch Spuren von Ammoniak. Durch Säuren wird das Hexammin-chromiazid zunächst mit gelber Farbe gelöst, beim Erhitzen erfolgt Farbumschlag nach Rot und schließlich nach Grün, wahrscheinlich unter Bildung des Chromisalzes. Beim trockenen Erhitzen auf dem Spatel explodiert das Salz mit lautem Knall.

Durch Umsetzen von Hexammin-chromichlorid mit Silberazid erhält man das gleiche Salz, jedoch nicht rein, da sich aus dem Hexamminsalz Ammoniak abspaltet und dadurch Silberazid gelöst wird, das durch Umkrystallisieren nicht zu entfernen ist.

Chloro-pentammin-chromiazid

Das Salz wurde entweder aus dem Chlorosulfat und Bariumazid oder aus dem Chlorochlorid mit Silberazid dargestellt[1]).

0,4738 g Subst.: 0,1381 g Cr_2O_2. — 0,4738 g Subst. verbrauchten 90,97 ccm n/10-H_2SO_4. — 0,4738 g Subst. verbrauchten 37,75 ccm n/10-NaOH. — 0,3947 g Subst.: 0,0712 g AgCl.

$[Cr(NH_3)_5Cl]N_6$	Ber. Cr	20,26	NH_3	33,18	Cl	13,82	N_3	32,74
	Gef. „	19,94	„	32,70	„	13,58	„	33,48

Ein analysenreines Produkt war sehr schwer zu erhalten, da beim Eindunsten im Vakuumexsiccator stets schon nach kurzer Zeit eine Zersetzung des Azids eintrat, so daß der ganze Vakuumexsiccator mit Dämpfen von Stickstoffwasserstoffsäure erfüllt war. Der Rückstand war ein Gemisch von roten, blauen und grünen Krystallen, das durch Lösungsmittel nicht zu trennen war. Nur durch schnelles Eindunsten sehr konz. Lösungen über frischer Schwefelsäure erhielt man ein Produkt, aus dem durch Behandlung mit kaltem Alkohol der größte Teil der Verunreinigungen soweit entfernt werden konnte, daß eine mechanische Reinigung durch Auslesen der roten Krystalle möglich war.

In kaltem Wasser ist das Azid leicht löslich. Beim Erwärmen der Lösung zersetzt es sich unter Abspaltung von Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure, und nebenher ändert sich die Farbe von Rot über Violett und Blau in Grün. Erhitzt man das Chloropentammin-chromiazid auf dem Metallspatel, dann schmilzt das Salz und verpufft unter knisterndem Geräusch.

[1]) H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele a. d. anorg. Experimentalchemie, III. Aufl., Leipzig, 1920, S. 176.

Hexammin-nickelazid

2—3 g Nickelazid werden in konz. Ammoniak gelöst und die Lösung mit Aceton versetzt. Es bildet sich zunächst ein ölartiges blaues Produkt, das bei weiterem Zusatz von Aceton zu einer hellblauen Krystallmasse erstarrt. Man dekantiert und trocknet das Präparat in einer Ammoniakatmosphäre im Kaliexsiccator. Wird das hellblaue Salz dann sofort analysiert, so entspricht seine Zusammensetzung der Formel $[Ni(NH_3)_6]N_6$.

0,3760 g Subst.: 0,4397 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$. — 0,4326 g Subst. verbrauchten 105,7 ccm n/10-H_2SO_4. — 0,4626 g Subst. verbrauchten 38,20 ccm n/10-NaOH.

$[Ni(NH_3)_6]N_6$	Ber.	Ni 23,96	NH_3	41,72	N_3	34,32
	Gef.	„ 23,76	„	41,61	„	34,70

Läßt man das Salz an freier Luft oder im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure liegen, dann gibt es 4 Mol. Ammoniak ab und geht in ein Salz mit 2 Mol. Ammoniak über. Dieses Produkt ist sofort analysenrein.

0,2226 g Subst.: 0,3617 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$. — 0,2249 g Subst. verbrauchten 25,22 ccm n/10-H_2SO_4. — 0,3405 g Subst. verbrauchten 38,19 ccm n/10-NaOH.

$[Ni(NH_3)_2]N_6$	Ber.	Ni 33,19	NH_3	19,27	N_3	47,54
	Gef.	„ 33,02	„	19,10	„	47,13

In gleicher Weise erfolgt die Abspaltung von 4 Mol. Ammoniak beim Eindunsten der wäßrigen Lösung des Hexamminnickelazids in der Kälte. Beim Erwärmen der Lösung geht die Abspaltung des Ammoniaks momentan vor sich und die blaue Farbe schlägt in Grün um. Beim Erhitzen auf dem Spatel färbt sich das Hexammin-nickelazid zunächst grün, dann dunkel, worauf es schließlich heftig explodiert.

Dipyridin-nickelazid

Aus einer Lösung von 2—3 g Tetrapyridin-nickelchlorid[1]) fällt Natriumazidlösung sofort einen hellgrünen, dicken, voluminösen Niederschlag, der filtriert, gut gewaschen, auf Ton getrocknet und im Exsiccator von den letzten Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

0,4334 g Subst.: 0,4218 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$. — 0,2392 g Subst. verbrauchten 15,8 ccm n/10-NaOH.

$[Ni(C_5H_5N)_2]N_6$ Ber. Ni 19,51 N_3 27,94 Gef. Ni 19,77 N_3 27,76

[1]) F. Reizenstein, Z. anorg. allg. Chem. 11, 254—255 (1896).

Hexapyridin-nickelazid

Löst man 2—3 g des Dipyridin-nickelazids in warmem Pyridin, so krystallisiert aus der blaugrünen Lösung beim Abkühlen in schönen Krystallen ein ebenso gefärbtes Salz aus, das im Vakuumexsiccator über Kalilauge neben Pyridin getrocknet wurde.

Zum gleichen Produkt gelangt man direkt durch Behandlung von Nickelazid mit warmem Pyridin.

0,4558 g Subst.: 0,2136 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$. — 0,6204 g Subst. verbrauchten 19,80 ccm n/10-NaOH.

$[Ni(C_5H_5N)_6]N_6$ Ber. Ni 9,51 N_3 13,62 Gef. Ni 9,53 N_3 13,41

Beim Liegen an der Luft verliert das blaugrüne Produkt wieder 4 Mol. Pyridin. Die großen blaugrünen Krystalle zerfallen in ein grünes Pulver, das an der Luft kein Pyridin mehr abgibt.

Die Salze mit 6 und 2 Mol. Pyridin sind in kaltem Wasser völlig unlöslich. Das Hexapyridinsalz verliert im kalten Wasser Ammoniak und geht in das Dipyridin-nickelazid über, das in Wasser unveränderlich ist. In kaltem Alkohol lösen sich beide Salze nicht, beim Erwärmen in Alkohol werden sie zersetzt.

Triäthylendiamin-nickelazid

2 g Nickelazid werden in der berechneten Menge warmen Äthylendiamins gelöst. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator konz. und mit Aceton gefällt. Violettes Krystallpulver.

Tauscht man im Triäthylendiamin-nickelchlorid[1]) durch Schütteln mit Silberazid das Chlor gegen die Azidgruppe aus, so erhält man das gleiche Produkt.

0,1963 g Subst.: 0,1746 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$. — 0,2019 g Subst. verbrauchten 12,45 ccm n/10-NaOH.

$[Ni(C_2H_4(NH_2)_2)_3]N_6$ Ber. Ni 18,17 N_3 26,02 Gef. Ni 18,07 N_3 25,91

Das Triäthylendiamin-nickelazid ist in kaltem wie warmem Wasser leicht löslich, in Alkohol löst es sich schwer. Beim Erhitzen auf dem Nickelspatel schmilzt es, verfärbt sich und verpufft unter heller Feuererscheinung.

---

[1]) A. Werner u. W. Spruck, Z. anorg. allg. Chem. 21, 212—213 (1899).

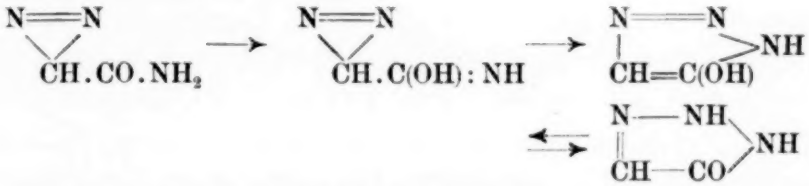
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über das Verhalten einiger Abkömmlinge der Azidoessigsäure gegen Kaliumäthylat[1])

Von **Ernst Müller** und **Walther Stoetzer**

(Eingegangen am 22. März 1939)

Wie der eine von uns gefunden hat[2]), entsteht aus Diazoacetamid unter dem Einfluß von Kaliumäthylat glatt das 1,2,3-Triazolon-4:[3])



Entsprechend wäre bei der Einwirkung von Kaliumäthylat ein Tetrazolonabkömmling zu erwarten gewesen. Wir untersuchten daher das Verhalten des Azidoacetamids gegen Kaliumäthylat.

Bringt man äquivalente Mengen Azidoacetamid und Kaliumäthylat in wasserfreiem Äther zusammen, so entsteht, ohne daß sich Gas entwickelt, sofort ein Brei weißer Krystalle. Diese muß man gut abkühlen, da sie sich sonst sehr bald unter Gasentwicklung zersetzen. Wenn man versucht, die Verbindung trocken zu erhalten, verwandelt sie sich explosionsartig in eine braune harzige Masse. Dieses Verhalten erinnert sehr an den von Curtius, Darapsky und Müller[4]) beschriebenen freiwilligen Zerfall des Kaliumsalzes des Pseudodiazoessigesters.

---

[1]) Herrn Prof. Darapsky zum 65. Geburtstag gewidmet.
[2]) E. Müller.
[3]) Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 4140 (1906).
[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3140 (1908).

Da die von uns gefundene Verbindung aus Azidoacetamid und Kaliumäthylat nur ätherfeucht verwendet werden konnte, waren quantitative Untersuchungen damit nicht möglich.

Das Fehlen jeder Gasentwicklung bei der Umsetzung selbst deutet darauf hin, daß in der erhaltenen Verbindung der Azidring noch als solcher enthalten ist; weiter spricht dafür, daß beim Eindunsten der wäßrigen Lösung der Verbindung azidoessigsaures Kalium entsteht. Dies berechtigt zu der Annahme, daß das Kaliumsalz des Azidoacetamids vorliegt,

$$N_3.CH_2.CO.NHK \quad \text{bezw.} \quad N_3.CH_2.C\begin{cases} O.K \\ NH \end{cases},$$

das bei der Einwirkung von Wasser zum Teil in azidoessigsaures Salz übergeht.

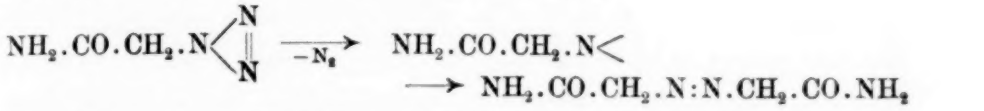
Beim Kochen von Azidoacetamidkalium mit verd. Salzsäure entsteht die freie Azidoessigsäure neben Ammoniumchlorid. Azidoessigsäure zerfällt nach Curtius, Darapsky und Müller[1]) erst beim Kochen mit sehr starken Säuren in Stickstoff und Ammoniak. Das Fehlen jeder Gasentwicklung bei der Einwirkung von Wasser als auch von verd. Salzsäure auf Azidoacetamidkalium findet hierdurch seine Erklärung.

Unterläßt man bei der Einwirkung von Kaliumäthylat auf Azidoacetamid die sofortige Abkühlung des entstandenen Krystallbreis, oder läßt man die Umsetzung in wasserfreiem Alkohol vor sich gehen, so bildet sich unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung zunächst ein gelbes Öl, das allmählich fest wird und beim Trocknen ein gelbes Pulver (A) liefert. Auf 1 Mol. Azidoacetamid wird hierbei 1 Mol. Stickstoff entbunden. Die Verbindung ist sehr schwer rein zu erhalten. Die Analysen ergaben im Mittel für Stickstoff 23,48 % und für Kalium 21,37 %; dies entspricht einem Verhältnis von Stickstoff zu Kalium wie 3:1.

Wir gingen nun daran, den Bau der so erhaltenen Verbindung (A) in der Weise aufzuklären, daß wir die bei der Hydrolyse entstehenden Stoffe untersuchten. Kocht man die Verbindung (A) mit verd. Salzsäure, so sind keine Aldehydgruppen nachweisbar. Die Umwandlung des Azidorestes in

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 355 (1908).

die Iminogruppe[1]) ist somit sehr unwahrscheinlich, weil Imine bei der Hydrolyse Aldehyde liefern müßten. Es wäre noch denkbar, daß aus der Azidogruppe des Azidoacetamids 1 Mol. Stickstoff austritt und die so entstandenen Reste ohne Umlagerung in eine Azoverbindung übergehen:



Unter dem Einfluß von Kaliumäthylat könnte sich aus dieser Verbindung das halbseitige Kaliumsalz — auf das die Analysenwerte am besten stimmten — bilden.

Anschließend untersuchten wir das Verhalten des Azidoessigsäurehydrazids gegen Kaliumäthylat. In wasserfreier alkoholischer Lösung bildet sich dabei unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung ein goldgelb gefärbtes Kaliumsalz. Wird dieses in wäßriger Lösung mit verd. Salz- oder Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich die entsprechende freie Säure als Gallerte aus. Bei dieser Umsetzung werden im Durchschnitt 18,47 % Stickstoff als solcher und 8,43 % in Form von Ammoniak frei. Der Berechnung nach würde 1 Mol. Stickstoff 24,35 % des Azidoacethydrazids betragen. Demnach wären auf 1 Mol. Hydrazid ungefähr $^3/_4$ Mol. Stickstoff als solcher und $^1/_4$ Mol. Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten worden. Es kann jedoch als sehr wahrscheinlich angenommen werden, daß in Wirklichkeit auf 1 Mol. Hydrazid 1 Mol. Stickstoff als solcher und $^1/_2$ Mol. Stickstoff in Form von Ammoniak auftritt. Das nach Curtius und Bockmühl[2]) aus Azidoessigester und Hydrazinhydrat als farblose Masse erhaltene Hydrazid ist nicht völlig rein. Bei der Entfernung des noch anhaltenden Hydrazinhydrats unter vermindertem Druck über Schwefelsäure zersetzt es sich unter allmählicher Gasentwicklung. Eine Analyse des angewendeten Azidoessigsäurehydrazids ergab, daß nur ungefähr $^2/_3$ der berechneten Menge Stickstoff darin enthalten waren.

Die Analysen des aus Azidoessigsäurehydrazid und Kaliumäthylat erhaltenen gelben Kalisalzes ergaben für Stickstoff einen Durchschnittswert von 28,85 % und für Kalium von 27,35 %.

[1]) Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1057 ff. (1912).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1057 (1912).

Diese Analysenwerte waren wohl nur annähernd richtig, da das Kalisalz nur durch vielfach wiederholtes Abschleudern aus alkoholischer Aufschlämmung gereinigt werden konnte. Das Kaliumsalz zieht ungemein leicht Wasser an und gibt die letzten Reste Feuchtigkeit sehr schwer ab.

Bei der Hydrolyse des gelben Kaliumsalzes mit verd. Mineralsäuren entwickelte sich im Durchschnitt 15,25% Kohlendioxyd; gleichzeitig spalteten sich im ganzen nur 18,79% Stickstoff ab und zwar 10,95% als Hydrazin und 7,84% als Ammoniak. Stickstoff wurde nur in sehr geringer Menge frei; ebenso konnten Blausäure, Stickstoffwasserstoffsäure und Alkohol nur in Spuren nachgewiesen werden. Bei der Einwirkung von Brom auf das gelbe Kaliumsalz findet unter Bildung von Kaliumbromid lebhafte Entwicklung von Stickstoff und Bromwasserstoff statt. In der wäßrigen Lösung wurden Glyoxylsäure und Oxalsäure gefunden.

Bei kurzem Aufkochen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht das bisher noch nicht bekannte Phenylhydrazon des Glyoxylsäurehydrazids, $C_6H_5.NH.N{:}CH.CO.NH.NH_2$. Da sich dieses Phenylhydrazon sehr leicht bildet, ist anzunehmen, daß die Gruppe des Glyoxylsäurehydrazids $CHO.CO.NH.NH_2$ in dem Molekül des Kaliumsalzes enthalten ist.

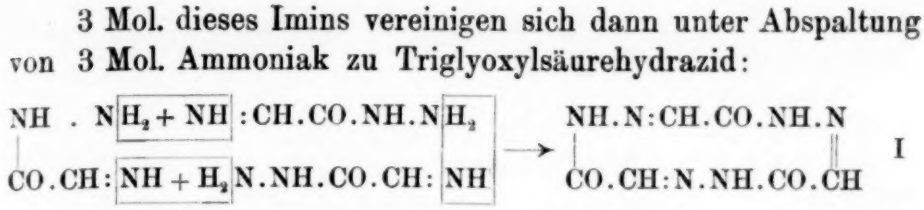
Die Entwicklung von 1 Mol. Stickstoff und 1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Azidoessigsäurehydrazid bei der Herstellung des gelben Kalisalzes, dessen Verhalten bei der Hydrolyse und bei der Einwirkung von Brom, sowie insbesondere der glatte Umsatz mit salzsaurem Phenylhydrazin, machen es wahrscheinlich, daß die Einwirkung von Kaliumäthylat auf Azidoessigsäurehydrazid wie folgt verläuft:

Zunächst wird in der bekannten, von Curtius[1]) beschriebenen Weise von der Azidogruppe des Azidoacethydrazids 1 Mol. Stickstoff unter Bildung eines Imins abgespalten:

$$NH_2.NH.CO.CH_2.N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} \longrightarrow NH_2.NH.CO.CH_2.N\diagup\!\diagdown$$
$$\longrightarrow NH_2.NH.CO.CH{:}NH$$

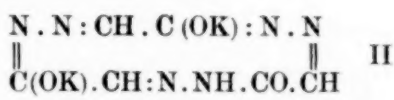
[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1057 (1912).

3 Mol. dieses Imins vereinigen sich dann unter Abspaltung von 3 Mol. Ammoniak zu Triglyoxylsäurehydrazid:



I

Diese Verbindung hat saure Eigenschaften; mit Alkalicarbonat bildet sie die entsprechenden Salze. Nach der Analyse ist im Kaliumsalz das Verhältnis von Kalium zu Stickstoff 2:3; d. h. nur 2 der 3 sauren Wasserstoffatome sind durch Kalium ersetzt. Das Kaliumsalz hat wahrscheinlich den folgenden Aufbau:



II

Die sich daraus für Stickstoff und Kalium errechnenden Werte stimmen mit den gefundenen annähernd überein. Auch die Bildung des Phenylhydrazons des Glyoxylsäurehydrazids bei der Hydrolyse mit salzsaurem Phenylhydrazin ist mit dieser Formel sehr wohl vereinbar. Das Auftreten von Hydrazin und Ammoniak nebeneinander läßt nicht auf das Vorhandensein von Amidogruppen neben Hydrazidogruppen schließen, da, wie Curtius, Darapsky und Müller[1]) nachgewiesen haben, Hydrazin in Gegenwart von Glyoxylsäure zu Ammoniak reduziert wird.

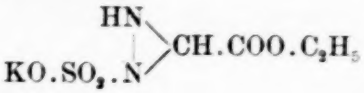
Nach den Arbeiten von Curtius und Jay[2]) kann die dabei entstehende Oxalsäure weiter zerfallen in Kohlendioxyd und Ameisensäure.

Aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes (II) entsteht mit verd. Mineralsäuren die freie Säure; beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin bildet sich daraus das Glyoxylsäurehydrazid-phenylhydrazon. Bei der Hydrolyse der Säure (I) mit verd. Säuren werden ebenso wie beim Kaliumsalz 2 Mol. Kohlendioxyd je Molekül abgespalten. Bei der Herstellung des gelben Kaliumsalzes aus Azidoacethydrazid und Kaliumäthylat entsteht nebenher Acethydrazid.

Nun versuchten wir, auf anderem Wege zu der Verbindung (I) zu gelangen. Als Ausgangsstoff wurde zunächst

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3412 (1906).
[2]) J. prakt. Chem. [2] **39**, 27 (1887).

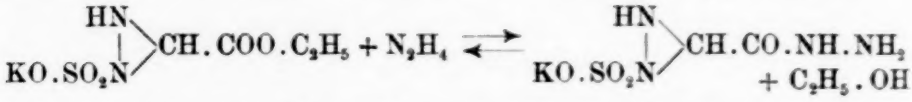
das von Pechmann[1]) hergestellte Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters



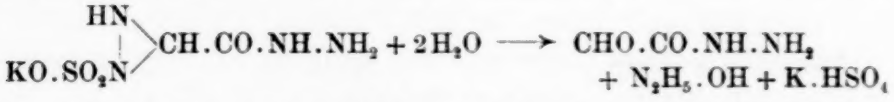
benutzt.

Es war anzunehmen, daß daraus bei der Einwirkung von Hydrazin zunächst Glyoxylsäurehydrazid entstehen und eine mit der aus Azidoacethydrazid erhaltenen übereinstimmende Verbindung gebildet werden würde. Diese Annahme wurde weitgehend bestätigt. Bringt man äquivalente Mengen des Kaliumsalzes des Sulfohydraziessigesters und Hydrazinhydrat zusammen und erwärmt vorsichtig, so verschwinden die Krystalle, und es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten; die obere wird in Alkohol gelöst und abgegossen.

Die zurückbleibende Flüssigkeit gibt in wäßriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin das bereits oben erwähnte Glyoxylsäurehydrazid-phenylhydrazon. Das Kaliumsalz des Sulfohydraziessigesters setzt sich demnach zunächst mit Hydrazin unter Austritt von Alkohol zu dem entsprechenden Hydrazid um:



Da das Hydrazin in Form von Hydrazinhydrat angewendet wurde, wird das gebildete Hydrazid unter Rückbildung von Hydrazinhydrat hydrolysiert; dabei entsteht Glyoxylsäurehydrazid:



Versetzt man die wäßrige Lösung der unteren Flüssigkeitsschicht mit verd. Mineralsäure, so tritt nach einiger Zeit Trübung ein, und schließlich setzt sich eine Verbindung am Boden des Gefäßes ab, die nach dem Trocknen sehr der aus Azidoessigsäurehydrazid erhaltenen freien Säure (I) gleicht. Es handelt sich jedoch um eine von der früher beschriebenen freien Säure verschiedene Verbindung, denn sie enthält 1 Mol. Wasser mehr. Die Schwierigkeit, diese so gewonnene freie Säure sowie ihre Salze und Abkömmlinge zu analysieren, war die gleiche wie

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1847 (1895).

bei dem aus Azidoacethydrazid erhaltenen Kaliumsalz. Die Verbindung war sehr schwierig trocken zu erhalten; die erhaltenen Werte sind deshalb nur Annäherungswerte. Für diese Säure wurde im Mittel gefunden:

C 27,76 H 4,40 N 31,04

Sie stimmen mit den aus folgender Formel berechneten Werten überein:

$[CHO.CO.NH.NH_2]_x$ bzw. $[CHO.C(OH):N.NH_2]_x$ III

Die berechneten Werte sind:

C 27,27 H 4,54 N 31,81

Die Unlöslichkeit der synthetischen freien Säure in Wasser und den organischen Lösungsmitteln läßt die Verbindung als hochmolekular erscheinen.

Auch der für Stickstoff gefundene Wert (39,4%) für das Ammoniumsalz der Säure (III) sowie der Kaliumgehalt des Kaliumsalzes (25,4%) entsprechen annähernd den Werten (N = 40,0; K = 27,09%).

Merkwürdigerweise bildet die Säure (III) kein Phenylhydrazon.

Die aus dem Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters erhaltene Säure (III) konnte ferner auch aus Glyoxylesteralkoholat erhalten werden. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Alkoholat entsteht zunächst das noch nicht bekannte Hydrazon des Glyoxylsäurehydrazids, $NH_2.N:CH.CO.NH.NH_2$ (gelbliche Krystalle vom Schmp. 142—143°). Mit Benzaldehyd entsteht eine lebhaft gelbe Dibenzalverbindung von der Formel

$$C_6H_5.CH:N.N:CH.CO.NH.N:CH.C_6H_5$$

Mit salzsaurem Phenylhydrazin bildet sich aus Glyoxylsäurehydrazid-hydrazon unter Ersatz des einen Hydrazinrestes durch Phenylhydrazin das gelbe Phenylhydrazon des Glyoxylsäurehydrazids (Schmp. 200°).

$$NH_2.N:CH.CO.NH.NH_2 + C_6H_5.NH.NH_2 \longrightarrow C_6H_5.NH.N:CH.CO.NH.NH_2 + N_2H_4$$

Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Glyoxylsäurehydrazid-hydrazon mit verd. Salzsäure scheiden sich allmählich gelblichweiße Flocken ab; beim Absaugen färbt sich der Nieder-

schlag kräftig gelb. Das nach dem Trocknen des Niederschlags erhaltene gelbe Pulver ist in Wasser und organischen Lösemitteln nicht löslich. Die so erhaltene Säure stimmt mit der aus Sulfohydrazimethylencarbonester gewonnenen Säure völlig überein.

Die Säure (III) reduziert Fehlingsche Lösung. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure scheidet sich salzsaures Hydrazin ab.

Beschreibung der Versuche

I. Azidoacetamid und Kaliumäthylat

1. Azidoacetamidkalium ($N_3CH_2.C(OK):NH$)

1,95 g ($^1/_{20}$ Mol.) metallisches Kalium werden in 50 ccm trocknem siedendem Xylol verstäubt; nach dem Erkalten wird das Xylol abgegossen, der Kaliumstaub mit trocknem Äther gewaschen und in 200 ccm trocknem Äther aufgeschlämmt. Dann gibt man allmählich 4 ccm absoluten Alkohol zu und erwärmt, bis alles Kalium gelöst ist. Die Kaliumäthylatlösung wird mit 5 g ($^1/_{20}$ Mol.) Azidoacetamid in 200 ccm absolutem Äther versetzt; dabei scheidet sich ein weißer Krystallbrei aus, der nur unter Äther und unter starker Kühlung beständig ist. Unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit zersetzt sich die Verbindung sehr lebhaft.

2. Kaliumazidoacetat aus Azidoacetamidkalium

Ätherfeuchtes Azidoacetamidkalium wird in destilliertem Wasser gelöst. Die stark alkalische Lösung wird unter vermindertem Druck bei 40° eingedunstet; dabei entweicht reichlich Ammoniak. Das Salz wird dann unter vermindertem Druck völlig getrocknet. Der Rückstand liefert, aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisiert, farblose Krystalle von Kaliumazidoacetat.

0,2684 g Subst.: 0,1683 g K_2SO_4.

$N_3C_2H_2O_2K$ (139,15) Ber. K 28,09 Gef. K 28,16

3. Herstellung der Verbindung (A)

a) Der bei der Herstellung des Azidoacetamidkaliums erwähnte weiße Krystallbrei wird nicht gekühlt; das Azidoacetamidkalium zersetzt sich allmählich unter Stickstoff- und

Ammoniakentwicklung. An den Gefäßrändern setzt sich bald ein gelbbraunes Öl ab, das langsam erstarrt und nach dem Absaugen als gelbes Pulver erhalten wird. Dieselbe Verbindung wird auch bei Anwendung eines Alkoholüberschusses erhalten.

Aus 5 g Azidoacetamid entstehen:

1. 1230 ccm N (20°, 750 mm) = 27,68% je Mol. — 0,962 g NH_4Cl entspr. 0,252 g N = 5,04% je Mol.

2. 1200 ccm N (18°, 748 mm) = 27,83% je Mol.

Ber. 1 Mol. Stickstoff auf 1 Mol. Azidoacetamid = 28,0%
½ Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Azidoacetamid = 7,0%.

1. 0,1667, 0,1635 g Subst.: 33,9 (19°, 753 mm), 34,3 (19°, 740 mm) ccm N. — 0,4486 g Subst.: 0,2265 g K_2SO_4.

2. 0,1552, 0,1714 g Subst.: 33,8 (18°, 751 mm), 38,2 (19°, 753 mm) ccm N. — 0,4828 g Subst.: 0,2265 g K_2SO_4.

3. 0,1667 g Subst.: 31,4 ccm N (14°, 759 mm). — 0,4032 g Subst.: 0,1755 g K_2SO_4.

4. 0,1596 g Subst.: 31,5 ccm N (15°, 742 mm).

5. 0,1790 g Subst.: 36,0 ccm N (16°, 746 mm). — 0,4033 g Subst.: 0,2081 g K_2SO_4.

$C_4H_7O_2N_4K$ (182,2)	Ber. N 30,73		K 21,02
	Gef. „ 23,25, 23,36, 25,26, 25,39,		„ 22,66, 20,14,
	„ „ 22,02, 22,44, 22,88		„ 19,53, 23,15
	Im Mittel: N 23,48	K 21,37	

Die Stickstoffbestimmungen sind mit besonderer Vorsicht auszuführen: Leitet man zu lange (¼ Stunde) Kohlendioxyd durch die Rohre, so geht leicht Stickstoff verloren. Hieraus erklären sich die zu tiefen Stickstoffwerte.

Die außerordentlich stark wasseranziehende Verbindung löst sich leicht in Wasser zu einer braunroten Lösung, die an der Luft tief carminrot wird; auf Zusatz von Säure wird die Lösung braun; beim Kochen mit Natronlauge entweicht Ammoniak.

II. Azidoacethydrazid und Kaliumäthylat

1. Azidoessigsäurehydrazid ($N_3.CH_2.CO.NH.NH_2$)

Das Hydrazid wurde nach Curtius, Darapsky und Bockmühl[1]) aus Azidoessigsäureäthylester und Hydrazinhydrat im Überschuß hergestellt. Das erhaltene Hydrazid — ein farbloser Sirup — ist nicht rein. Zur Prüfung schüttelt man eine

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 353 (1908).

abgewogene Menge mit Benzaldehyd, zieht den Niederschlag zur Entfernung von Benzalazin mit Äther aus und wiegt dann den getrockneten Rückstand (Benzalverbindung des Azidoacethydrazids).

1,5849 g Hydrazid: 1,21 g Benzalverbindung = 43,1 % der zu erwartenden Menge (2,81 g). Das Hydrazid enthält nur 70,8 % der berechneten Menge N.

2. Kaliumsalz der Säure (I), $\begin{matrix} N.N:CH.C(OK):N.N \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ C(OK).CH:N.NH.CO.CH \end{matrix}$

1,7 g Kalium werden unter Xylol verstäubt und in 25 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 5 g Azidoacethydrazid in 30 ccm wasserfreiem Alkohol und erwärmt das Gemisch unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter Rückfluß auf dem Wasserbad auf 70°. Unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung scheidet sich eine gelbe Verbindung ab; sie wird abgesaugt und getrocknet.

Aus 5 g Azidoacethydrazid wurden erhalten:

777 ccm N (19°, 758,5 mm) = 17,74 % N
870 ccm N (18°, 746,5 mm) = 19,63 % N
860 ccm N (25°, 748,0 mm) = 18,88 % N
850 ccm N (17°, 757,0 mm) = 19,56 % N
840 ccm N (19°, 746,5 mm) = 18,86 % N
875 ccm N (20°, 749,5 mm) = 19,64 % N
960 ccm N (19°, 754,5 mm) = 21,80 % N (3,4 g met. K. angewandt)
825 ccm N (14°, 762,0 mm) = 18,25 % N (0,85 g met. K. angewandt)
695 ccm N (14°, 760,5 mm) = 16,29 % N (0,85 g met. K. angewandt)
700 ccm N (17°, 755,0 mm) = 16,07 % N (0,85 g met. K. angewandt)
740 ccm N (16°, 751,0 mm) = 16,95 % N (0,85 g met. K. angewandt)

Im Mittel: N 18,6

Aus 5 g reinem Hydrazid erhält man demnach: 26,5 % N.

Ber. 1 Mol. N_2 auf 1 Mol. $N_3.CH_2.CO.NH.NH_2$ = 24,35 % N.

Aus 5 g 70 %-igem Azidoacethydrazid wurden ferner erhalten:

1. 1,6372 g NH_4Cl entspr. 8,58 % N.
2. 1,5812 g NH_4Cl entspr. 8,28 % N.

Im Mittel also: 8,43 % N als NH_3.

Aus 5 g reinem Hydrazid erhält man demnach: 12 % N als NH_3.

Ber. $^1/_2$ Mol. N_2 auf 1 Mol. $N_3CH_2.CO.NH.NH_2$ entspr. 12,17 % N.

Das gelbe Kaliumsalz zieht stark Wasser an. Beim Erhitzen zersetzt es sich schon bei ziemlich niedriger Temperatur unter Entwicklung von Ammoniak und Blausäure. Im Haarröhrchen erhitzt, zerfällt es bei 127° sehr schnell unter Braunfärbung. Das Salz läßt sich nicht umkrystallisieren; in Wasser ist es mit gelber Farbe löslich; beim Kochen mit Natronlauge entsteht kein Ammoniak.

1. 0,1593, 0,1614 g Subst.: 39,6 (17°, 757 mm), 41,1 (22°, 751,5 mm) ccm N. — 0,4069 g Subst.: 0,2548 g K_2SO_4.

2. 0,1485 g Subst.: 38,12 ccm N (16°, 755 mm). — 0,3965, 0,4042, 0,4005 g Subst.: 0,2303, 0,2384 0,2563 g K_2SO_4.

$C_6H_4O_3N_6K_2$ (286,3)	Ber. N 29,34			K 27,35		
	Gef. „ 28,61,	28,38,	29,56	„ 28,12,	26,08,	28.74
	Im Mittel: N 28,90			K 27,35		

3. Benzalacethydrazid, ($C_6H_5.CH:N.NH.CO.CH_3$)

Das bei der Herstellung des gelben Kaliumsalzes erhaltene Filtrat wird eingedampft, das zurückbleibende rote Öl mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Die so entstehende gelblichweiße Benzalverbindung wird mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert und unter vermindertem Druck über Paraffin getrocknet. (Schmp. 136°; weiße Nadeln, leicht löslich in Alkohol und in Wasser, schwer in Ligroin).

1. 0,1261 g Subst.: 0,3073 g CO_2, 0,0739 g H_2O.
2. 0,1666 g Subst.: 0,4054 g CO_2, 0,0978 g H_2O.
3. 0,1174 g Subst.: 0,2879 g CO_2, 0,0702 g H_2O.
4. 0,1003 g Subst.: 0,2473 g CO_2, 0,0620 g H_2O.
5. 0,1562 g Subst.: 24,3 ccm N (19°, 756 mm).
6. 0,1394 g Subst.: 21,55 ccm N (21°, 756 mm).

$C_9H_{10}ON_2$ (162)	Ber. C 66,67	H 6,17	N 17,28
	Gef. „ 66,75	„ 6,68	„ 17,56
	(Mittelwerte)		

4. Säure (I), $\begin{matrix} N.NH.CO.CH:N.NH \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH.CO.NH.N:CH.CO \end{matrix}$

Das gelbe Kaliumsalz löst man in sehr verd. Kaliumhydroxydlösung. In die gelbe Lösung wird Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach kurzer Zeit fällt die Säure gallertig aus; sie wird abgeschleudert und wird so lange in Wasser auf-

geschlämmt und wieder abgeschleudert, bis das Schlämmwasser nur noch schwach sauer ist. Dann wird die Säure zunächst mit Alkohol, dann mit Äther abgeschleudert und getrocknet. Die so erhaltene Säure ist nicht völlig kaliumfrei.

1. 0,1779 g Subst.: 0,2167 g CO_2, 0,0635 g H_2O.
2. 0,1715 g Subst.: 0,1945 g CO_2, 0,0656 g H_2O.
3. 0,2701 g Subst.: 0,2925 g CO_2, 0,1015 g H_2O.
4. 0,1940 g Subst.: 0,2236 g CO_2, 0,0690 g H_2O. — 0,1390 g Subst.: 47,32 ccm N (15,5°, 746,5 mm).
5. 0,1747 g Subst.: 61,7 ccm N (20°, 744 mm).
6. 0,1537 g Subst.: 54,0 ccm N (16°, 743,5 mm).
7. 0,1414 g Subst.: 48,5 ccm N (12°, 749,5 mm).
8. 0,1481 g Subst.: 50,6 ccm N (11°, 742 mm).

$C_6H_6O_3N_6$ (210)	Ber. C 34,28	H 2,86	N 40,0
	Gef. „ 31,30	„ 4,11	„ 39,5
	(Mittelwerte)		

Die freie Säure ist ein weißes wasseranziehendes Pulver, das in Alkalilauge mit gelber Farbe löslich ist. Beim Erhitzen im Haarröhrchen wird sie allmählich kräftig gelb; bei 215° sintert sie unter Braunschwarzfärbung zusammen.

Hydrolyse des Kaliumsalzes der Säure (I)

Hydrolyse mit Salzsäure

Bei der Hydrolyse des gelben Kalisalzes mit kochender verd. Salzsäure oder mit konz. Salzsäure im Rohr bei 120° bis 130° entstehen nebeneinander Kohlendioxyd, Hydrazin, Ammoniak, Stickstoff, geringe Mengen Blausäure und Stickstoffwasserstoffsäure.

a) Bestimmung des abgespaltenen Kohlendioxyds.

Das bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure entstehende Kohlendioxyd wurde durch Einleiten in Barytwasser (Absorptionstreppe) als $BaCO_3$ bestimmt. Der Rest $BaCO_3$, der nicht aus dem Absorptionsgefäß herauszuspülen war, wurde in verd. Salzsäure gelöst, als $BaSO_4$ gefällt und gewogen.

1. 2,2278 g Subst.: 2,4098 g $BaCO_3$, 0,0449 g $BaSO_4$ entspr. 6,68 % C.
2. 2,4511 g Subst.: 2,7921 g $BaCO_3$, 0,0245 g $BaSO_4$ entspr. 6,98 % C.

Ber. 1 Mol. Kohlenstoff auf 1 Mol. $C_6H_4O_3N_6K_2$: 8,39 %.

b) Bestimmung des entstandenen Hydrazins.

Die bei der Hydrolyse erhaltene saure Lösung wird mit Benzaldehyd geschüttelt und das entstandene Benzalazin bestimmt.

0,5116 g Subst.: 0,3457 g Benzalazin entspr. 9,32% N.

Bei Anwendung von konz. Salzsäure im Einschlußrohr wurde die erhaltene Lösung nach dem Verdünnen wie oben aufgearbeitet.

0,5964 g Subst.: 0,3795 g Benzalazin entspr. 8,58% N.

c) Bestimmung des entstandenen Ammoniaks.

Nach dem Abfiltrieren vom Benzalazin wird das Filtrat eingeengt, mit Natronlauge übersättigt, das freiwerdende Ammoniak in verd. Salzsäure aufgefangen und das Ammoniumchlorid gewogen.

1. 1,0147 g Subst.: 0,7986 g Benzalazin und 0,3068 g Ammoniumchlorid entspr. 10,74% N als N_2H_4, 7,92% N als NH_3, insgesamt 18,66% N.

2. 1,0775 g Subst.: 0,8302 g Benzalazin und 0,3194 g Ammoniumchlorid entspr. 11,16% N als N_2H_4, 7,76% N als NH_3, insgesamt 18,92% N.

64% des Gesamtstickstoffs sind demnach bei der sauren Hydrolyse in Hydrazin und Ammoniak übergegangen.

d) Bestimmung des entbundenen Stickstoffs.

Die bei der sauren Hydrolyse entstehenden Gase werden, nachdem sie durch ein Natronkalkrohr geleitet waren, über stark alkalischem Wasser aufgefangen. Um eine vollständige Aufnahme der Kohlensäure zu erreichen, bringt man in den Gasraum ein Stückchen Kaliumhydroxyd. Es entsteht nur wenig Stickstoff.

2,4779 g Subst.: 50 ccm N (17°, 754 mm) entspr. 2,3% N.

Bei der sauren Hydrolyse werden also nur 71,9% des Gesamtstickstoffs zurückerhalten.

e) Bestimmung der entstandenen Blausäure.

Die bei der sauren Hydrolyse entstehenden Gase werden durch Ammoniak geleitet; die Lösung wird mit Silbernitrat versetzt und mit Salpetersäure angesäuert; das ausgefallene Silbercyanid wird nach starkem Glühen als Silber gewogen.

2,0404 g Subst.: 0,0342 g Ag entspr. 0,19% C.

Glyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon, $C_6H_5.NH.N:CH.CO.NH.NH_2$ aus dem gelben Kaliumsalz (II)

Einige Gramm des gelben Kaliumsalzes (II) werden in kaltem Wasser gelöst; die Lösung wird filtriert und dann mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung im Überschuß versetzt. Nachdem die Lösung bis zum Sieden erhitzt wurde, krystallisiert beim Abkühlen das Phenylhydrazon des Glyoxylsäurehydrazids in gelben glänzenden Blättchen aus. Das Hydrazon ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und in Äther. Zum Umkrystallisieren wird das Hydrazon in kochendem Alkohol gelöst und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erhitzen im Haarröhrchen färbt sich die Verbindung zwischen 185 und 190° gelb, sintert bei 196° zusammen und schmilzt bei 200° u. Zers.

0,1398, 0,1047 g Subst.: 0,2737, 0,2079 g CO_2, 0,734, 0,0650 g H_2O. — 0,1613, 0,1593 g Subst.: 45,4 (21°, 750,5 mm), 44,6 (19°, 737,0 mm) ccm N.

$C_5H_{10}ON_4$ (178)	Ber.	C 53,93	H 5,62	N 31,46
	Gef.	„ 53,76	„ 5,87	„ 31,48

Auf dieselbe Weise kann das Hydrazon auch aus der freien Säure erhalten werden.

Benzal-glyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon, $C_6H_5NH.N:CH.CO.NH.N:CH.C_6H_5$

Beim Kochen einer wäßrigen Lösung des Hydrazons mit Benzaldehyd entsteht die zugehörige Benzalverbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet das Benzalglyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon leuchtend citronengelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 229—230°, die in Wasser und in Äther schwer löslich sind.

0,1275, 0,0505 g Subst.: 0,3134, 0,1250 g CO_2, 0,0600, 0,0298 g H_2O.

$C_{15}H_{14}ON_4$ (266)	Ber.	C 67,66	H 5,26	
	Gef.	C 67,24	H 5,26	

Bei der

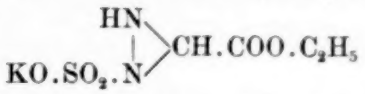
Hydrolyse der freien Säure (I)

mit verd. Schwefelsäure wurde das entstehende Kohlendioxyd in ähnlicher Weise bestimmt wie bei der Hydrolyse des Kaliumsalzes, nur wurde hier alles Bariumcarbonat in Sulfat übergeführt.

2,5598 g Subst.: 4,2958 g $BaSO_4$ entspr. 8,63% C.

Ber. 1 Mol. Kohlenstoff auf 1 Mol. $C_6H_6O_5N_6$ entspr. 11,43%.

Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters,



Das Salz wird nach dem von Pechmann[1]) angegebenen Verfahren hergestellt. Zur Reinigung wird es zweckmäßig in heißem Wasser gelöst, aus dem es sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Ausbeute 50—60%.

Säure (III)

11,7 g Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters werden mit 5 g Hydrazinhydrat versetzt; die Lösung wird vorsichtig erwärmt, so daß gerade noch keine Gasentwicklung eintritt. Es bilden sich zwei Schichten. Die obere Schicht wird in wasserfreiem Alkohol gelöst und abgegossen. Die untere Schicht wird in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird filtriert und mit verd. Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit entsteht ein gallertiger, weißer Niederschlag, der durch wiederholtes Abschleudern gereinigt wird; das Abschleudern wird so lange fortgesetzt, bis die Waschflüssigkeit salzsäurefrei ist. Die so erhaltene Säure löst sich sehr wenig in Wasser. Zum Trocknen wird sie noch einige Male mit Alkohol, dann mit Äther abgeschleudert. Ausbeute 2,7 g.

0,1248 g Subst.: 0,1297 g CO_2, 0,0532 g H_2O.
0,1210 g Subst.: 0,1229 g CO_2, 0,0459 g H_2O.
0,1359 g Subst.: 0,1357 g CO_2, 0,0511 g H_2O.
0,1093 g Subst.: 29,25 ccm N (16°, 756,5 mm).
0,0975 g Subst.: 26,20 ccm N (20°, 756,5 mm).
0,1379 g Subst.: 38,32 ccm N (16,5°, 747,0 mm).
0,1459 g Subst.: 40,60 ccm N (17,5°, 746,5 mm).

$C_2H_4O_2N_2$ (88)	Ber.	C 27,27	H 4,54	N 31,82
	Gef.	„ 27,23	„ 4,77	„ 31,57

Die Säure (III) ist ein weißes, wasseranziehendes Pulver, das in Wasser und in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Im Haarröhrchen erhitzt, wird sie kräftig gelb und bei 220° unter Sintern gelbbraun. Bei 250° ist sie noch nicht geschmolzen. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Kohlendioxyd, beim Erwärmen mit konz. Salzsäure salzsaures

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1849 (1915).

Hydrazin (Schmp. 198°). Sodaalkalische Permanganatlösung wird reduziert.

Die Säure enthält kein Krystallwasser: beim Erhitzen auf 110° während längerer Zeit trat nur unbedeutende Gewichtsabnahme ein.

0,2301 g Subst. erleiden nach 42 Stunden bei 110° eine Gewichtsabnahme von 0,0059 g = 2,5 %.

Ber. 1 Mol. H_2O auf 1 Mol. $C_2H_4O_2N_2$ entspr. 20,4 %.

Kaliumsalz der Säure (III), $[CHO.C(OK):N.NH_2; 1^1/_2 H_2O]_x$

2 g Säure (III) werden mit reinster Kaliumhydroxydlösung versetzt bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist. Das Kaliumsalz wird mit Alkohol ausgefällt, abgeschleudert, mehrfach in Alkohol aufgeschlämmt und abgeschleudert bis die Waschflüssigkeit nicht mehr sauer ist. Das Salz wird noch einige Male in Äther aufgeschlämmt und dann getrocknet.

0,2079, 0,1313 g Subst.: 0.1184, 0,0741 g K_2SO_4.

$C_2H_3O_2N_2K; 1^1/_2 H_2O$ (153,15):

Ber. K 25,56 Gef. K 25,56, 25,32

Das Kaliumsalz ist ein gelbes, wasserlösliches, stark wasseranziehendes Pulver, das noch anhaftenden Alkohol und Wasser sehr schwer abgibt. Im Haarröhrchen erhitzt, sintert es allmählich und schmilzt bei 119° u. Zers.

Ammoniumsalz der Säure (III)

Einige Gramm Säure (III) werden in Wasser aufgeschlämmt. Leitet man in diese Aufschlämmung Ammoniak ein, so färbt sich die Säure unter leichter Erwärmung gelb, ohne sich jedoch zu lösen. Hierbei entsteht das Ammoniumsalz der Säure; es wird mehrere Male aus wäßriger, dann aus alkoholischer und ätherischer Aufschlämmung abgeschleudert und unter vermindertem Druck getrocknet.

0,1072, 0,1368 g Subst.: 36,6 (16°, 759,5 mm), 46,5 (16°, 760,0 mm) ccm N.

$C_2H_7O_2N_3$ (105) Ber. N 40,0 Gef. N 39,5, 39,33

Das Salz ist ein gelbes Pulver. Im Haarröhrchen erhitzt beginnt es sich zwischen 110 und 120° zu zersetzen; von 170° an sintert es allmählich unter Braunschwarzfärbung, doch ist es bei 250° noch nicht völlig geschmolzen.

Glyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon, $C_6H_5.NH.N:CH.CO.NH.NH_2$, aus Sulfohydrazimethylencarbonester

5,85 g Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters werden mit 2,5 g Hydrazinhydrat versetzt und schwach erwärmt. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere in Alkohol gelöst und abgegossen wird. Die untere Schicht wird in Wasser gelöst; bei Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin fällt das Glyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon in Form gelber Blättchen aus, die aus verd. Alkohol umkrystallisiert werden (Schmelzpunkt 200°).

0,1093, 0,0861, 0,0852 g Subst.: 30,55 (17°, 755 mm), 24,27 (22°, 745,5 mm), 24,15 (20°, 750,0 mm) ccm N.

$C_9H_{10}ON_4$ (178) Ber. N 31,46 Gef. N 31,68 im Mittel.

Glyoxylsäurehydrazidhydrazon aus Glyoxylesteralkoholat, $NH_2.N:CH.CO.NH.NH_2$

3,5 g Glyoxylesteralkoholat (Sdp. 136—140°) werden mit 3,5 g Hydrazinhydrat versetzt. Unter Gelbfärbung und Erwärmung und nur schwacher Gasentwicklung tritt Vermischung der Flüssigkeiten ein. Nach 2-stündigem Stehen ist die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Ausbeute 2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol erhält man gelbliche Krystalle, die bei 142—143° u. Zers. schmelzen (1 g).

0,1332, 0,1342 g Subst.: 0,1135, 0,1132 g CO_2, 0,0699, 0,0739 g H_2O. Nach Pregl 2,200 mg Subst.: 1,045 ccm N (22°, 761 mm).

$C_3H_6ON_4$ (102)	Ber. C 23,53	H 5,90	N 55,01
	Gef. „ 23,13	„ 6,01	„ 55,01

Dibenzalglyoxylsäurehydrazidhydrazon $C_6H_5.CH:N.N:CH.CO.NH.N:CH.C_6H_5$

0,3 g Glyoxylsäurehydrazidhydrazon werden in Wasser gelöst und mit 0,70 g Benzaldehyd und einem Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich die gelbe Benzalverbindung aus. Sie ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Ausbeute 0,5 g. Schmp. 215° u. Zers.

Glyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon aus Glyoxylsäurehydrazid-hydrazon, $C_6H_5.NH.N{:}CH.CO.NH.NH_2$

Einige Gramm Glyoxylsäurehydrazidhydrazon werden in Wasser gelöst und nach Zugabe von heißer salzsaurer Phenylhydrazinlösung aufgekocht; beim Abkühlen krystallisiert das gelbe Phenylhydrazon, das, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bei 200° schmilzt. Mischschmelzpunkt mit dem Phenylhydrazon aus dem Kaliumsalz der Säure (III): 200°. Beide Phenylhydrazone ebenso wie die entsprechenden Benzalverbindungen stimmen überein.

Herstellung der Säure (III) aus Glyoxylsäurehydrazid-hydrazon

1 g Glyoxylsäurehydrazidhydrazon wird in wenig Wasser gelöst und mit verd. Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit sauer ist. Nach $^1/_4$ Stunde scheiden sich gelblichweiße Flocken ab, die sich bei weiterem Zusatz von verd. Salzsäure noch vermehren. Beim Absaugen, besonders beim Stehen an der Luft, wird der Niederschlag gelb. Die so erhaltene Säure, nach dem Trocknen ein gelbliches Pulver, ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie stimmt mit der aus dem Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters erhaltenen Säure in ihrem chemischen Verhalten, im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt völlig überein.

Die Untersuchungen über die erwähnten Säuren werden fortgesetzt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen[1])

Von **Hans Meerwein, Eberhard Büchner**[2]) und **Konrad van Emster**

(Eingegangen am 24. März 1939)

Der Kupplungsvorgang aromatischer Diazoverbindungen beruht nach den Untersuchungen von K. H. Meyer[3]) auf einer primären Anlagerung der Diazoverbindung an die durch geeignete Substituenten aktivierte aromatische Doppelbindung. Diese Auffassung konnte durch den Nachweis gestützt werden, daß auch ungesättigte aliphatische Substanzen mit aktiven Doppelbindungen, wie die Enoläther, die Dialkylvinylamine sowie die Diolefine mit einem konjugierten System von Doppelbindungen mit Diazoverbindungen unter Bildung von Azofarbstoffen reagieren.[4])

Auffallenderweise scheint die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen, deren besonders große Neigung zu den verschiedensten Additionsreaktionen seit langem bekannt ist, von einer einzigen, noch zu erörternden Ausnahme abgesehen, bisher nicht untersucht worden zu sein[5]), obwohl man gerade bei

---

[1]) Herrn Prof. Darapsky zum 65. Geburtstag gewidmet.

[2]) Dissertation Marburg 1937.

[3]) K. H. Meyer u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **398**, 74 (1913); Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1745 (1914); **52**, 1468 (1919); **54**, 2274 (1921).

[4]) Vgl. Dilthey, J. prakt. Chem. **142**, 184 (1935).

[5]) Nach Quilico (C. **1931** I, 1276) werden Zimtsäure, p-Methoxyzimtsäure, Piperinsäure und deren Ester von aromatischen Diazoverbindungen nicht angegriffen.

diesen Verbindungen das Eintreten einer Reaktion unter primärer Anlagerung der Diazoverbindung an die Doppelbindung erwarten durfte.

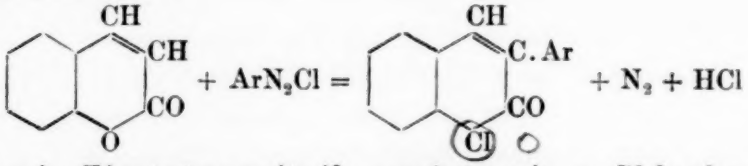
In der Tat fanden wir, daß sämtliche α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen, d. h. also die α,β-ungesättigten Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren, sowie ihre Derivate unter geeigneten Bedingungen mit aromatischen Diazoverbindungen, insbesondere mit den Diazonium-haloiden reagieren[1]).

Hierbei entstehen jedoch keine Azoverbindungen, vielmehr wird im Laufe der Reaktion der Diazostickstoff quantitativ abgespalten und es wird in der Mehrzahl der untersuchten Fälle das am α-Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom durch die der angewandten Diazoverbindung zugrunde liegende Arylgruppe ersetzt.

So entsteht aus Zimtaldehyd mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid der α-(p-Chlorphenyl)-zimtaldehyd

$$C_6H_5.CH{=}CH.CHO + ClC_6H_4.N_2.Cl = C_6H_5.CH{=}C(C_6H_4Cl).CHCl + N_2 + HCl$$

Cumarin liefert mit den verschiedensten Diazoverbindungen α-Arylcumarine



Auch Zimtsäurenitril reagiert mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid glatt unter Bildung des α-(p-Chlorphenyl)-zimtsäurenitrils

$$C_6H_5.CH{=}CH.CN + ClC_6H_4.N_2Cl = C_6H_5.CH{=}C(C_6H_4Cl).CN + N_2 + HCl$$

Einen Spezialfall dieser allgemeinen Reaktion stellt die im DRP. 508395 beschriebene, später von Kvalnes[2]) eingehend untersuchte Arylierung von Chinonen mit Hilfe aromatischer Diazoverbindungen dar. Die Reaktion wurde neuerdings von Neunhoeffer[3]) auch auf Oxychinone, speziell auf das β-Oxy-α-naphthochinon übertragen.

[1]) Deutsche Patentanm. Sch. 108001 IV c/12 o, vom 17. 9. 35.

[2]) Kvalnes, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2478 (1934); vgl. auch Wieland, Liebigs Ann. Chem. **514**, 145 (1934).

[3]) Neunhoeffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2703 (1938).

In anderen Fällen erhält man neben den α-arylierten Carbonylverbindungen oder an ihrer Stelle die Anlagerungsprodukte der bei dem Zerfall der Diazohaloide auftretenden Reste: Ar und Halogen, an die Kohlenstoffdoppelbindung, wobei das Halogen an das β-Kohlenstoffatom, die Arylgruppe an das α-Kohlenstoffatom der α,β-ungesättigten Carbonylverbindung herantritt:

$$>C=\underset{|}{C}-CO.X + ArN_2.Hlg \longrightarrow >\overset{Hlg}{\underset{|}{C}}-\overset{Ar}{\underset{|}{C}}-CO.X + N_2$$

So erhält man bei der Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazonium-chlorid bzw. -bromid auf Zimtsäuremethylester den 1-(p-Chlorphenyl)-β-chlor- bzw. -β-bromhydrozimtsäure-methylester

$$C_6H_5.CH=CH.CO_2CH_3 + ClC_6H_4.N_2Cl(Br)$$
$$= C_6H_5.\overset{Cl(Br)}{\underset{|}{CH}}-\overset{C_6H_4Cl}{\underset{|}{CH}}.CO_2CH_3 + N_2$$

Malein- und Fumarsäure-ester liefern mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid die beiden stereoisomeren Formen des α-(p-Chlorphenyl)-β-chlorbernsteinsäureesters

$$\begin{matrix}CH.CO_2CH_3\\ \|\\ CH.CO_2CH_3\end{matrix} + ClC_6H_4.N_2Cl = \begin{matrix}ClC_6H_4.CH.CO_2CH_3\\ |\\ Cl.CH.CO_2CH_3\end{matrix} + N_2$$

Da die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus diesen Additionsprodukten keine Schwierigkeiten bereitet, stellt die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen eine allgemeine Methode dar, um das der Carbonylgruppe benachbarte α-Wasserstoffatom dieser Verbindungen durch beliebig substituierte Arylgruppen zu ersetzen.

Ein etwas abweichendes Verhalten zeigt die Zimtsäure, insofern als im Verlaufe der Reaktion außer Stickstoff und Halogenwasserstoff auch die Carboxylgruppe zum größten Teil als CO_2 abgespalten wird, so daß man an Stelle der α-arylierten Zimtsäuren als Hauptprodukte Stilbene erhält

$$C_6H_5.CH=CH.CO_2H + ArN_2Cl = C_6H_5.CH=CH.Ar + N_2 + HCl + CO_2$$

Die nebenher entstehenden α-arylierten Zimtsäuren konnten nur bei Verwendung von p-Chlor- und p-Nitro-benzoldiazonium-

chlorid in reinem Zustande isoliert werden. In den übrigen Fällen war ihre Menge so gering, daß eine Abtrennung von unveränderter Zimtsäure nicht gelang.

Auch bei anderen α,β-ungesättigten Säuren, so bei der Crotonsäure, haben wir, wenn auch in geringerem Umfange, eine Abspaltung der Carboxylgruppe im Verlaufe der Reaktion beobachtet.

Die Acetylenbindung verhält sich gegenüber Diazoverbindungen ähnlich wie die Kohlenstoffdoppelbindung. So erhielten wir aus Phenylpropiolsäure und p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, allerdings nur in einer Ausbeute von 7,8%, die α-(p-Chlorphenyl)-β-chlor-zimtsäure

$$C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H + Cl.C_6H_4.N_2Cl = C_6H_5.CCl{=}C(C_6H_4Cl).CO_2H + N_2$$

Schließlich haben wir in einigen Vorversuchen festgestellt, daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit reaktionsfähigen Doppelbindungen, wie z. B. das Butadien, in ähnlicher Weise wie die α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen mit aromatischen Diazoverbindungen reagieren.

Die Umsetzung der Diazoverbindungen mit den ungesättigten Carbonylverbindungen erfolgt in schwach mineralsaurer, essigsaurer oder chloressigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat, Pyridinacetat oder den Alkalisalzen anderer schwacher Säuren, z. B. der zu arylierenden Carbonsäuren. Zur besseren Durchmischung wird die Diazoniumsalzlösung mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt. Es scheint, daß dem Aceton außer seiner lösenden Eigenschaft noch eine spezifische, die Reaktion begünstigende Wirkung zukommt, die nach unseren letzten, allerdings nur am Beispiel des Cumarins durchgeführten Versuchen, noch vom Pyridin und Acetonitril übertroffen wird. Andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie Alkohol und Dioxan, erwiesen sich als unbrauchbar. Ein Zusatz von Cuprisalzen begünstigt den Ablauf der Reaktion außerordentlich. Cuprosalze besitzen anscheinend keine oder doch nur eine erheblich geringere katalytische Wirksamkeit. Die Reaktion verläuft je nach den angewandten Komponenten und der Acidität der Lösung zwischen $+5$ und $+40^0$ unter meist quantitativer Abspaltung des Stickstoffs. Nur in einzelnen Fällen entsteht in geringer Menge die der Diazoverbindung entsprechende Azoverbindung.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen nur mit den Diazonium-chloriden und -bromiden. Die Sulfate und Nitrate reagieren entweder überhaupt nicht, oder ergeben doch erheblich schlechtere Ausbeuten und unreinere Produkte.

Die Ausbeuten an Anlagerungs- bzw. Arylierungsprodukten können nur in verhältnismäßig wenigen Fällen befriedigen. So liefert das Zimtsäurenitril mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid das α-(p-Chlorphenyl)-zimtsäurenitril in einer Ausbeute von 76,5%. Die p-Chlorphenylfumarsäure bzw. das p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid entstehen aus p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und Fumarsäure- bzw. Maleinsäure-ester in einer Ausbeute von 70 bzw. 47% d. Th. Demgegenüber beträgt die Ausbeute an primärem Anlagerungsprodukt bei der Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazonium-chlorid und -bromid auf Zimtsäuremethylester nur 30 bzw. 26,3%. Crotonsäure und p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid ergeben sogar nur 6,8% an α,β-Nitrophenyl-crotonsäure.

Im übrigen hängt die Ausbeute sehr stark von der Natur der Diazoverbindung ab. In der nachstehenden Tabelle sind die Ausbeuten an im Phenylkern substituierten 3-Phenylcumarinen zusammengestellt, die wir bei der Einwirkung verschiedener Diazoniumchloride auf Cumarin erhalten haben.

Diazoniumchlorid aus	Cumarin	Ausbeute	
		ber. auf angew. Cumarin	ber. auf umges. Cumarin
Anilin	3-Phenylcumarin	25,9	60,5
p-Chloranilin . .	3,p-Chlorphenylcumarin	45,7	78
p-Nitranilin . .	3,p-Nitrophenylcumarin	49,9	—
o-Nitranilin . .	3,o-Nitrophenylcumarin	11	—
p-Anisidin . . .	3,p-Methoxy-phenylcumarin . .	35,3	66
p-Aminoacetanilid	3,p-Acetamino-phenylcumarin .	27,8	—
p-Aminobenzoesäure	3-Phenylcumarin-p-carbonsäure .	52	81,6
Sulfanilsäure . .	3-Phenylcumarin-p-sulfonsaures Natrium	43	58,3
β-Naphthylamin.	3,β-Naphthylcumarin.	17,6	29,5

Schließlich haben wir auch das Umbelliferon (7-Oxycumarin) mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid zum 3,p-Chlorphenylumbelliferon umgesetzt (Ausbeute 48%).

Aus den gegebenen Beispielen kann man entnehmen, daß sogenannte negative Substituenten, wie Cl, NO_2, CO_2H und SO_3Na in p-Stellung zur Diazoniumgruppe die Ausbeuten günstig beeinflussen. Substituenten in o-Stellung wirken, wie aus einem Vergleich der mit o- bzw. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erzielten Ausbeuten hervorgeht, jedenfalls infolge einer sterischen Behinderung, ungünstig.

Auch die Zimtsäure haben wir mit einer größeren Anzahl von Diazoniumchloriden umgesetzt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die hierbei erzielten Ausbeuten an substituierten Stilbenen.

Diazoniumchlorid aus	Stilben	Ausbeute	
		ber. auf d. angew. Zimtsäure	ber. auf d. umges. Zimtsäure
Anilin	$C_6H_5CH:CHC_6H_5$	25	36,5
p-Toluidin	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[4]CH_3$ . .	31,8	48,8
p-Chloranilin . . .	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[4]Cl$ . . .	53,5	68,8
o,p-Dichloranilin .	$C_6H_5CH:CHC_6H_3[2,4]Cl_2$ . .	32,5	34,4
p-Nitranilin	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[4]NO_2$ . .	48	58,4
o-Nitranilin	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[2]NO_2$ . .	32	43,9
p-Anisidin	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[4]OCH_3$. .	49,2	—
Sulfanilsäure . . .	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[4]SO_3Na$.	42,4	77,5

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die tatsächlich isolierten Mengen an reinen Stilbenen; die wirklich entstehenden Stilbenmengen dürften in den meisten Fällen wesentlich größer sein, da es nicht immer leicht war, die Stilbene von den nebenher entstehenden Produkten zu trennen. Immerhin läßt sich aus den angegebenen Ausbeuten auch an diesen Beispielen die günstigste Wirkung einer negativen Substitution in p-Stellung und die sterische Behinderung durch o-Substituenten (vgl. die Versuche mit o-Nitro- und o,p-Dichlorbenzol-diazoniumchlorid) entnehmen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Kvalnes[1]) bei der Arylierung des Chinons mit aromatischen Diazoverbindungen gemacht.

Unerwartet ist die relativ hohe Ausbeute an p-Methoxystilben, doch dürfte dieselbe, abgesehen von der guten Isolier-

[1]) A. a. O.

barkeit dieses Stilbens, darauf zurückzuführen sein, daß die als Nebenreaktion auftretende Umsetzung der Diazoniumhaloide mit dem als Lösungsmittel angewandten Aceton (vgl. weiter unten) beim p-Methoxybenzol-diazonium-chlorid eine weit geringere Rolle spielt, als bei den negativ substituierten Diazoniumhaloiden.

Der Einfluß einer Substitution im Phenylkern der Zimtsäure auf den Reaktionsverlauf ließ sich nur recht unvollkommen untersuchen, da die meisten substituierten Zimtsäuren wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht oder doch nur recht mangelhaft mit den Diazoverbindungen reagierten. Die relativ leicht lösliche p-Methoxy- und p-Oxy-zimtsäure liefern mit p-Chlorbenzol-diazoniumchlorid die Stilbene $CH_3O[4]C_6H_4.CH:CH.C_6H_4[4]Cl$ und $HO[4]C_6H_4.CH:CH.C_6H_4[4]Cl$ in einer Ausbeute von 61,2 bzw. 56,4%. Die schwer lösliche p-Chlorzimtsäure ergab dagegen nur 8% p,p'-Dichlorstilben und mit der noch schwerer löslichen p-Nitrozimtsäure konnte auch bei Verwendung größerer Acetonmengen keine Umsetzung erzielt werden.

Die Bildung von p-Chlor-p'-Oxystilben aus p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und p-Oxyzimtsäure ist ebenso wie die weiter oben angeführte Umsetzung der gleichen Diazoverbindung mit dem Umbelliferon insofern bemerkenswert, als in diesen Fällen die Ausgangsstoffe als Phenole naturgemäß auch befähigt sind, mit Diazoverbindungen unter Bildung von Oxyazofarbstoffen zu reagieren. Maßgebend für den Ablauf der Reaktion in der einen oder anderen Richtung ist die Reaktion der Lösung. In alkalischer Lösung erfolgt die normale Kupplung zum Azofarbstoff, die in hinreichend saurer Lösung zugunsten der Arylierungsreaktion unterbleibt. Der Aciditätsgrad der Lösung, bei der der Kupplungsvorgang ausbleibt, ist je nach dem angewandten Phenol verschieden und muß für den Einzelfall ausprobiert werden. Je nach der Kupplungsfähigkeit des Phenols arbeitet man in essigsaurer, chloressigsaurer oder schwach mineralsaurer Lösung.

Auffallenderweise Weise liegen die Verhältnisse beim 2-Oxy-1,4-naphthochinon gerade umgekehrt. Hier erfolgt nach den Untersuchungen von Neunhoeffer[1]) die Arylierung nur in

[1]) A. a. O.

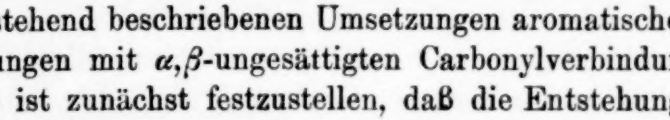
alkalischer Lösung, während in essigsaurer Lösung ausschließlich Kupplung zum normalen Azofarbstoff eintritt.

Infolge ihrer bequemen Durchführung besitzt die beschriebene Methode trotz der nicht immer befriedigenden Ausbeuten ein allgemeines präparatives Interesse. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich die angegebenen Ausbeuten in vielen Fällen zweifellos noch wesentlich verbessern lassen, da wir uns nur in Einzelfällen bemüht haben, die optimalen Reaktionsbedingungen ausfindig zu machen. Die vorstehend aufgeführten Ausbeuten beziehen sich in allen Fällen auf die Verwendung äquimolekularer Mengen. Bei Verwendung überschüssiger Diazoverbindung läßt sich die Ausbeute, berechnet auf die zu arylierende Verbindung, beträchtlich erhöhen. So stieg die Ausbeute an 3,p-Chlorphenyl-cumarin unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen von 45,6% bei Verwendung äquimolekularer Mengen auf 56,1% bei Verwendung von 1,5 Mol. Diazoverbindung auf 1 Mol. Cumarin.

Die im allgemeinen wenig befriedigenden Ausbeuten an Anlagerungs- bez. Arylierungs-produkten sind durch eine Reihe von Nebenreaktionen bedingt. In geringer Menge entstehen als Produkte einer normalen Sandmeyerschen Reaktion Halogenbenzole. Die hauptsächlichste und störendste Nebenreaktion besteht jedoch in der Bildung der sogenannten Diazoharze, über deren Natur und Bildungsmechanismus noch fast nichts bekannt ist. Ihre Bildung erfolgt vorwiegend in neutraler oder schwach saurer Lösung. Mit zunehmender Acidität der Lösung nimmt die Bildung der Diazoharze ab. Da aber auch die Arylierungsreaktion durch zunehmende Acidität der Lösung beeinträchtigt und schließlich vollständig verhindert wird, gibt es für die Arylierung eine optimale Wasserstoffionenkonzentration, die für jeden Einzelfall besonders ermittelt werden muß. Wir haben, wenn die Bildung der Diazoharze zu sehr in den Vordergrund trat, statt wie gewöhnlich in essigsaurer, in chloressigsaurer Lösung gearbeitet.

Eine dritte Nebenreaktion besteht in der schon erwähnten Wechselwirkung der Diazoniumhaloide mit dem als Lösungsmittel verwandten Aceton. Diese überraschende Nebenreaktion wird weiter unten noch eingehend besprochen.

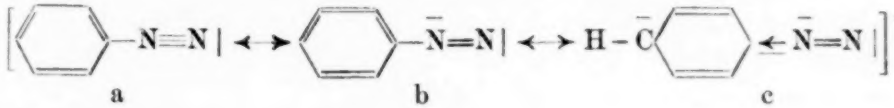
Was nun die Frage nach dem Reaktionsmechanismus der vorstehend beschriebenen Umsetzungen aromatischer Diazoverbindungen mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen betrifft, so ist zunächst festzustellen, daß die Entstehung irgendwelcher stickstoffhaltiger Zwischenprodukte sehr unwahrscheinlich ist. Azoverbindungen vom Typus I oder II zeigen keine Neigung,



spontan unter Stickstoffabspaltung zu zerfallen [1]). Eine 1,4-Addition der Diazoverbindung unter Mitbeteiligung der Carbonylgruppe konnte durch die Feststellung ausgeschlossen werden, daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe in gleichartiger Weise wie die α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen mit Diazoverbindungen reagieren.

Man muß daher annehmen, daß der erste Schritt der vorliegenden Reaktion in einem Zerfall des Diazoniumions in Stickstoff und Arylion besteht, begünstigt durch die starke Polarisationswirkung der α,β-ungesättigten Carbonylverbindung. Daß letztere bei diesem Zerfall entscheidend mitwirkt, geht daraus hervor, daß die Zerfallstemperatur der Diazoverbindung durch die Gegenwart der α,β-ungesättigten Carbonylverbindung außerordentlich stark herabgesetzt wird, und daß dieser Effekt um so größer ist, je größer die Polarität und die Polarisierbarkeit der Doppelbindung ist.

Der Zerfall der Diazoverbindung wird ferner durch die folgenden beiden Faktoren begünstigt: 1. durch negative (elektrophile) Gruppen (NO_2, Halogen, Carbonyl) in p-Stellung zur Diazogruppe und 2. durch die Polarisierbarkeit des Anions (Diazoniumhaloide reagieren besser als Diazonium-sulfate und -nitrate). Dies hängt damit zusammen, daß von den hauptsächlichsten mesomeren Formen des Diazoniumions



a b c

[1]) Vgl. das Benzol-azo-naphthochinon, Zincke u. Wiegand, Liebigs Ann. Chem. **286**, 85 (1895); ferner Lifschitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1405 (1914).

die unter b und c aufgeführten Formen die reaktionsfähigen sind, da in ihnen das eine (rechte) Stickstoffatom nur ein Elektronensextett besitzt, und daß die Ausbildung dieser Formen durch die genannten Faktoren begünstigt wird. Die katalytische Wirkung der Cuprisalze bleibt vorläufig ungeklärt; jedenfalls beruht ihre Wirkung nicht auf der Bildung von Salzen der Cuprichlorwasserstoffsäure, da sich die Diazoniumsalze der Halogenosäuren durch eine bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnen.

Das bei dem Zerfall des Diazoniumions entstehende Arylkation addiert sich unter Ergänzung seines Elektronensextetts an die polare, allein reaktionsfähige Form der Doppelbindung und zwar an das negative, das einsame Elektronenpaar tragende α-Kohlenstoffatom:

$$>\overset{(+)}{C}-\overset{(-)}{\ddot{C}}<\begin{matrix}H\\CO.X\end{matrix} + Ar^+ \longrightarrow >\overset{(+)}{C}-\overset{Ar}{\ddot{C}}<\begin{matrix}H\\CO.X\end{matrix}.$$

Das so entstehende Kation kann sich auf dreierlei Weise stabilisieren.

1. Durch Abstoßung eines Protons und Wiederherstellung der Kohlenstoffdoppelbindung:

$$>\overset{+}{C}-\overset{Ar}{\dot{C}}<\begin{matrix}H\\CO.X\end{matrix} \longrightarrow >C=\overset{Ar}{\dot{C}}.CO.X + H^+.$$

Dieser Fall ist verwirklicht bei den Chinonen, dem Cumarin, Zimtsäurenitril und Zimtaldeyd.

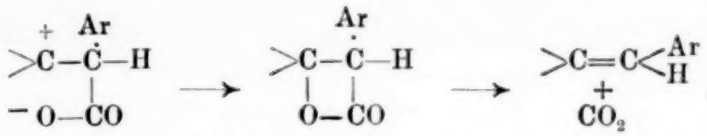
2. Durch Einfangen eines Halogenions:

$$>\overset{+}{C}-\overset{Ar}{\dot{C}}<\begin{matrix}H\\CO.X\end{matrix} + Hlg^- \longrightarrow >\overset{Hlg}{\dot{C}}-\overset{Ar}{\dot{C}}<\begin{matrix}H\\CO.X\end{matrix}$$

In diesem Sinne reagieren Malein- und Fumar-säureester, Zimtsäureester und z. T. das Benzalaceton.

3. Bei den α,β-ungesättigten Säuren durch intramolekulare Absättigung mit dem Carboxylatanion unter Bildung instabiler β-Lactone[1]) die sofort in CO_2 und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen:

[1]) Vgl. die Bildung von β-Lactonen bei der Halogenierung von Dimethyl-maleinsäure und Dimethyl-fumarsäure, Tobrell u. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 59, 407 (1937).



Die Auffassung der Reaktion als Ionenreaktion ermöglicht es somit, die verschiedenen beobachteten Reaktionsabläufe in einheitlicher und einleuchtender Weise zu erklären.

Eine weitere Stütze für die entwickelte Auffassung erblicken wir in der Feststellung, daß das Diphenyljodoniumjodid in ganz ähnlicher Weise mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen reagiert, wie die Diazoniumhaloide. So erhält man mit Fumarsäureester: Phenyljodbernsteinsäureester, mit Cumarin: α-Phenylcumarin, mit Zimtsäure: Stilben. In diesem Falle kann es wohl kaum zweifelhaft sein, daß das Diphenyljodonium-ion primär in Jodbenzol und Phenylion zerfällt

$$\left[\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!J\right]^+ \longrightarrow C_6H_5J + C_6H_5^+,$$

dessen Angriff auf die Kohlenstoffdoppelbindung den weiteren Verlauf der Reaktion einleitet. Die nähere Untersuchung dieser Reaktion ist in Angriff genommen.

Unsere Auffassung vom Mechanismus der Arylierung α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen mit Hilfe von Diazoniumsalzen steht in gewissem Gegensatz zu den Vorstellungen, die Grieve und Hey in bezug auf die Bildung unsymmetrisch substituierter Diaryle durch Einwirkung von Diazohydroxyden, Diazooxyden und Nitrosoacyl-arylamiden auf aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Substitutionsprodukte entwickelt haben[1]). Auf Grund der Feststellung, daß die aus der Diazoverbindung durch Stickstoffabspaltung entstehende Arylgruppe unabhängig von der Natur der Substituenten stets in die p-Stellung, niemals in die m-Stellung zu dem vorhandenen Substituenten eintritt, schließen sie, daß für die Bildung der Diaryle eine Ionenreaktion nicht in Frage kommen kann. Sie sind vielmehr der Ansicht, daß in diesem Falle die bei dem Zerfall der Diazoverbindung entstehenden neutralen Arylradikale als Vorstufe der Arylierung anzusehen sind. Die Bildung der

[1]) Vgl. die Literaturzusammenstellung bei Hey u. Waters, Chem. Reviews 21, 178 (1937).

Diaryle erfolgt in nichtwäßrigem Medium (bei den Nitrosoacyl-arylamiden) bzw. in der nichtwäßrigen Phase (bei den Diazohydroxyden und Diazooxyden), in letzterem Falle bei alkalischer Reaktion der wäßrigen Phase, während sich die Arylierung der α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen in homogener, wäßriger, saurer Lösung abspielt. Unter diesen Umständen halten wir einen verschiedenen Reaktionsverlauf der beiden einander anscheinend nahe verwandten Reaktionen für durchaus möglich. Dafür spricht auch der Umstand, daß die Zerfallgeschwindigkeit der Diazoverbindung bei der von uns untersuchten Arylierungsreaktion sehr stark abhängig ist von der Natur der α,β-ungesättigten Carbonylverbindung, während nach den Beobachtungen von Grieve und Hey bei der Darstellung von Diphenylen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitrosoacetanilids in verschiedenen Lösungsmitteln nur sehr wenig durch die Natur des Lösungsmittels beeinflußt wird. Die verschiedene Reaktionsweise der Diazoverbindungen entspricht durchaus ihrem Auftreten in Form heteropolarer Diazoniumsalze und homöopolarer Diazohydrate.

Wie bereits mehrfach erwähnt, sind wir im Verlaufe unserer Untersuchungen einer überraschenden Nebenreaktion begegnet, welche in der Umsetzung der Diazoniumhaloide mit dem als Lösungsmittel verwandten Aceton besteht. Hierbei geht das Aceton in Monochlor- bzw. Monobrom-aceton über, während die Diazoverbindung zu dem entsprechenden Benzolderivat reduziert wird:

$$Ar.N{:}N.Hlg + CH_3.CO\cdot CH_3 = CH_3.CO.CH_2Hlg + Ar.H + N_2$$

Wir haben diese auffallende Reaktion, die übrigens kürzlich auch von Waters[1]), allerdings unter etwas anderen Bedingungen beobachtet wurde, näher untersucht, wobei wir uns im allgemeinen auf die quantitative Bestimmung des Monochlor- bzw. Monobrom-acetons mit Hilfe von Fehlingscher Lösung[2]) beschränkt haben; nur in einigen Fällen haben wir auch das nebenher entstehende Benzolderivat isoliert.

---

[1]) J. chem. Soc., London **1937**, 2009.

[2]) Detocuf, Bull. Soc. chim. France [4] **31**, 102, 169 (1921); Pastureau u. Bader, C. R. **182**, 527 (1926).

Zunächst haben wir den Einfluß verschiedener Zusätze auf die Ausbeute an Monochloraceton untersucht. Angewandt wurde bei den folgenden Versuchen eine wäßrige Lösung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, die aus 12,8 g p-Chloranilin ($^1/_{10}$ Mol), 40 g 25%-iger Salzsäure, 16 g Eis und 7 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser bereitet und mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt war. Die Diazolösung wurde bis zum Beginn der Stickstoffentwicklung erwärmt, die je nach den angewandten Zusätzen zwischen 15 und 60° eintrat.

In der nachstehenden Tabelle sind die Ausbeuten an Monochloraceton bei verschiedener Acidität der Lösung, bei Anwesenheit (+) und Abwesenheit (−) von Kupfer-2-chlorid und Natriumacetat zusammengestellt.

Versuch Nr.	Zusatz von 4,25 g $CuCl_2$, $2H_2O$ = 0,025 Mol.	Zusatz von 22 g kryst. Na-Acetat = 0,16 Mol.	Mol.-freie Salzsäure	Ausbeute an Monochloraceton in %
1	−	−	0,012	14,3
2	−	−	0,075	13,3
3	−	−	0,30	13,4
4	−	+	—	6,7
5	+	−	0,075	24,9
6	+	−	0,90	14,6
7	+	+	—	44,6

Ein Versuch mit p-Chlorbenzol-diazoniumbromid unter Zusatz von Kupfer-2-bromid und Natriumacetat in den gleichen Molverhältnissen wie oben ergab 38,9% Monobromaceton.

An den vorstehenden Versuchen ist namentlich die starke, die Halogenierung des Acetons begünstigende Wirkung der Cuprisalze und die Aufhebung ihrer Wirkung durch Salzsäure bemerkenswert. Letztere Erscheinung dürfte auf die Bildung der nicht mehr katalytisch wirkenden Cuprichlorwasserstoffsäure zurückzuführen sein.

Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, begünstigen negative Substituenten im Benzolkern der Diazoverbindung die Bildung von Monochloraceton, während positivierend wirkende Substituenten wie die Methoxylgruppe die Ausbeute an Monochloraceton bedeutend herabsetzen. Die Versuche sind alle gleichartig unter Zusatz von 0,25 Mol Kupfer-2-chlorid und

1,6 Mol. krystallisiertem Natriumacetat auf 1 Mol der Diazoverbindung ausgeführt.

Versuch Nr.	Diazoverbindung	Ausbeute an Monochloraceton in %
8	Benzoldiazoniumchlorid	28,4
9	p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid	44,6
10	p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid	41,5
11	o,p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid . .	64,8
12	p-Methoxybenzoldiazoniumchlorid . . .	18,5

Besonders bemerkenswert ist die bei Verwendung von o,p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid erzielte hohe Ausbeute von 64,8% Monochloraceton. Bei den Versuchen 7, 10 und 11 wurde auch das aus der Diazoverbindung durch die Umsetzung mit dem Aceton entstehende Benzolderivat, nämlich Chlorbenzol bei Versuch 7, Nitrobenzol bei Versuch 10 und m-Dichlorbenzol bei Versuch 11 in Substanz isoliert.

Dieselben Faktoren, die die Arylierung der α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen begünstigen, vergrößern demnach auch die Ausbeute an Halogenaceton. Die Frage, ob es sich bei dieser Reaktion gleichfalls um eine Ionenreaktion, oder um eine solche der neutralen Radikale: Ar und Halogen, handelt, möchten wir auf Grund unserer eigenen Versuche nicht entscheiden. Die interessanten Untersuchungen von Waters[1] über das Auftreten freier Radikale bei der Einwirkung von festem Benzoldiazoniumchlorid bzw. Nitrosoacetanilid auf organische Lösungsmittel, sprechen für die letztere Auffassung. Allerdings erscheint die Entstehung neutraler Radikale bei der Zersetzung wäßriger Diazoniumhaloid-lösungen schwer verständlich.

Mit Rücksicht auf die Versuche von Waters haben wir von einer weiteren Verfolgung der Reaktion abgesehen.

Nur eine Beobachtung sei noch mitgeteilt, deren weitere Bearbeitung wir uns vorbehalten möchten. Wie wir fanden, lösen sich viele Diazoniumsalze leicht in flüssigem Schwefeldioxyd. Diese Lösungen zeigen eine Reihe bemerkenswerter Umwandlungen, die einen Beitrag zur Frage des Auftretens

[1] J. chem. Soc., London **113**, 2007 (1937); 843 (1938).

freier Radikale bei der Spaltung der Diazoniumsalze zu liefern versprechen. So entsteht beim Kochen einer Lösung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid in Schwefeldioxyd unter Rückfluß unter Zusatz von wasserfreiem Kupferchlorid in einer Ausbeute von etwa 80% p-Chlorbenzolsulfochlorid

$$Cl\,[4]\,C_6H_4.N_2Cl + SO_2 = Cl\,[4]\,C_6H_4.SO_2Cl + N_2\,.$$

Bei der Umsetzung desselben Diazoniumsalzes mit Natriumacetat bei Abwesenheit von Kupfersalzen erhält man in guter Ausbeute ein Azosulfon

$$Cl\,[4]\,C_6H_4.N = N.SO_2.C_6H_4\,[4]\,Cl$$

von interessanten Eigenschaften. Das nebenher auftretende Acetoxylradikal oxydiert einen Teil des SO_2 zu SO_3, wobei es selbst anscheinend in Essigsäureanhydrid übergeht

$$2\,CH_3COO + SO_2 = (CH_3CO)_2O + SO_3\,.$$

Über diese und weitere Umsetzungen der Diazoniumsalze in flüssigem Schwefeldioxyd werden wir nach Abschluß der Versuche berichten.

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Cumarin

Die erforderliche Diazoniumsalzlösung wurde im allgemeinen aus 1 Mol. Amin, 2,7 Mol. Salzsäure (25%-ig) und 1 Mol. Natriumnitrit, gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Wasser, bereitet. Gelegentlich wurde eine der angewandten Salzsäure gleiche Gewichtsmenge Eis hinzugegeben.

Die so bereitete Diazoniumsalzlösung fügt man zu einer auf etwa 5° abgekühlten Auflösung von 1 Mol Cumarin in einem der Diazoniumsalzlösung gleichen Volumen Aceton, in der 2,4 Mol. krystallisiertes Natriumacetat suspendiert sind. Die Reaktion wird in einer Woulffschen Flasche ausgeführt, die mit einem Thermometer, einem Rührer mit Quecksilberverschluß und einem mit einem kleinen Kühler versehenen Gasableitungsrohr ausgestattet ist; an das Gasableitungsrohr schließt sich eine Vorrichtung zum Auffangen des Stickstoffs an.

Beim Vermischen der Lösungen tritt im allgemeinen keine erkennbare Reaktion ein. Man fügt nun eine Auflösung von 0,25 Mol Kupferchlorid, $2\,H_2O$ hinzu und setzt das Rührwerk

in Gang. Dann erwärmt man unter kräftigem Rühren bis zum Beginn der Stickstoffentwicklung und sorgt durch Erwärmen oder Abkühlen für eine gleichmäßige, nicht zu schnelle Stickstoffentwicklung.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte im allgemeinen so, daß zunächst die flüchtigen Bestandteile: Aceton, Chloraceton, Chlorbenzol usw. mit Dampf abdestilliert wurden. Der verbleibende Rückstand wird nach dem Erkalten abfiltriert, getrocknet und mit Äther übergossen, in dem die 3-Arylcumarine fast durchweg schwer löslich sind. Nach Stehenlassen über Nacht saugt man ab und gewinnt so den größten Teil des 3-Arylcumarins in einer meist recht reinen Form. Zur Gewinnung der letzten Reste an Arylcumarinen und zur Abtrennung derselben von unverändertem Cumarin verwendet man zweckmäßig die Beobachtung des DRP. 614460, wonach die in 3-Stellung substituierten Cumarine im Gegensatz zum Cumarin selbst in einer siedenden Natriumsulfit- bzw. Natriumbisulfitlösung unlöslich sind.

3,p-Chlorphenylcumarin, $C_6H_4\begin{cases} CH{=}C.C_6H_4Cl \\ \quad\quad | \\ O{-}CO \end{cases}$

Eine Lösung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, bereitet aus 15,9 g p-Chloranilin ($^1/_8$ Mol), 50 g 25%-iger Salzsäure (0,34 Mol) und 9 g Natriumnitrit in 18 ccm Wasser, vermischt man mit einer Auflösung von 18,25 g Cumarin ($^1/_8$ Mol) in 100 ccm Aceton, in der 40 g krystallisiertes Natriumacetat suspendiert sind, und fügt zu dieser Mischung eine Auflösung von 5 g Kupferchlorid in 10 ccm Wasser hinzu. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren bis zur beginnenden Stickstoffentwicklung erwärmt, die bei etwa 20° beginnt und unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 30°, nach 1—2 Stunden beendet ist. Das ursprünglich homogene Reaktionsgemisch hat sich im Verlaufe der Reaktion in eine braune Oberschicht und eine grüne Unterschicht getrennt. Man destilliert mit Dampf (etwa 200 ccm), saugt nach dem Erkalten den gelbbraunen Rückstand ab und trocknet ihn. Das trockne krystallinische Produkt wird mit Äther auf 125 ccm aufgefüllt, 1—2 Stunden gerührt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird abgesogen und mit 25 ccm Äther nach-

gewaschen. Man erhält 14,7 g nahezu reines 3,p-Chlorphenylcumarin = 45,9% d. Th. Aus dem ätherischen Filtrat kann man durch Abdestillieren des Äthers, 2-stündiges Kochen des Rückstandes (12 g) mit 80 ccm 20%-iger Natriumbisulfitlösung und Behandlung des ungelöst gebliebenen Anteils mit wenig Äther noch etwa 1 g Chlorphenylcumarin gewinnen.

Bei einem zweiten Versuch wurden an Stelle des Acetons 100 ccm Acetonitril als Lösungsmittel verwandt und das Natriumacetat, gelöst in 40 ccm Wasser, bei etwa 20° innerhalb 6 Stunden allmählich zum Reaktionsgemisch zugetropft. Die Ausbeute an Chlorphenylcumarin betrug in diesem Falle nach dem Behandeln mit Äther 18,28 g = 57% d. Th.

Das 3,p-Chlorphenylcumarin krystallisiert aus Eisessig in feinen farblosen Nadeln und ist identisch mit dem von v. Walther und Wetzlich[1]) dargestellten Produkt.

In ähnlicher Weise wurden die folgenden 3-Arylcumarine gewonnen.

3-Phenylcumarin

An Stelle des Natriumacetats wurde die äquivalente Menge Natriumchloracetat verwandt. Reaktionstemperatur 21°. Dauer des Versuchs 5 Stunden. Ausbeute 25,9% Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 137—138°[2]).

3,β-Naphthylcumarin

Das in Form einer harzigen Masse anfallende Produkt wird durch Auskochen mit Äther, Krystallisation aus Ameisensäure und anschließende Sublimation im Vakuum gereinigt. Farblose, mikroskopische Nädelchen vom Schmp. 170°. Ausbeute 17,6%.

0,03190 g Subst.: 0,0975 CO_2, 0,01313 H_2O.

$C_{19}H_{12}O_2$	Ber. C 83,79	H 4,44	Gef. C 83,35	H 4,60

3,p-Nitrophenylcumarin

Die Stickstoffentwicklung setzt bei Zugabe des Kupferchlorids sofort ein; Reaktionstemperatur 19°, Zeitdauer 1 Stunde. Das Reaktionsgemisch färbt sich zuerst gelb, dann braun.

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] **61**, 197 (1900).

[2]) v. Walther u. Wetzlich, a. a. O. S. 178.

Gleichzeitig scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Man destilliert mit Dampf, saugt nach dem Erkalten ab und digeriert den Rückstand zur Entfernung des Cumarins mit 30—40 ccm Aceton. Das zurückbleibende 3,p-Nitrophenylcumarin ist fast rein. Ausbeute 49,9%. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin oder Anisol 262°, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben[1]).

3,o-Nitrophenylcumarin

Das anfallende harzige Rohprodukt wird durch Behandeln mit Äther von Cumarin befreit und der Rückstand aus Trichloräthylen umkrystallisiert. Schwefelgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 172—173°. Ausbeute an Rohprodukt 11% d.Th.

32,61 mg Subst.: 1,57 ccm N_2 (20°, 723 mm). — 20,46 mg Subst.: 50,38 mg CO_2, 6,10 mg H_2O.

$C_{15}H_9NO_4$	Ber.	C 67,41	H 3,39	N 5,24
	Gef.	„ 67,15	„ 3,33	„ 5,33

3,p-Methoxyphenylcumarin

Blättchen aus Toluol oder Alkohol vom Schmp. 136,5° bis 138,5°. Ausbeute 35,3%.

4,92 mg Subst.: 13,68 mg CO_2, 2,16 mg H_2O.

$C_{16}H_{12}O_3$	Ber.	C 76,17	H 4,65	
	Gef.	C 75,83	H 4,91	

3,p-Acetamino-phenylcumarin

Mit Hilfe der Diazoverbindung aus p-Aminoacetanilid. Krystallisiert aus Eisessig in schlecht ausgebildeten, kleinen Nädelchen vom Schmp. 249,5°. Ausbeute 27,8%.

0,0336 g Subst.: 1,50 ccm N_2 (24°, 746 mm). — 4,942 mg Subst.: 13,125 mg CO_2, 2,090 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}O_3N$	Ber.	C 72,83	H 5,04	N 5,50
	Gef.	„ 72,31	„ 4,73	„ 5,05

3-Phenylcumarin-p-sulfonsaures Natrium

Eine Lösung von 28,9 g Natriumsulfanilat, $2H_2O$ ($^1/_8$ Mol) und 9 g Natriumnitrit in 190 ccm Wasser tropft man unter Kühlung in 73 g 25%-ige Salzsäure ein, wobei sich bald die

[1]) v. Walther u. Wetzlich, a. a. O., S. 186.

schwer lösliche Diazosulfanilsäure abscheidet. Dann fügt man eine Lösung von 18,25 g Cumarin ($^1/_8$ Mol) in 225 ccm Aceton, 51 g Natriumacetat und eine Lösung von 5,3 g Kupferchlorid in 5 ccm Wasser hinzu. Reaktionstemperatur 20°. Zeitdauer 1 Stde. Das Aceton wird abdestilliert, die sich aus dem Destillationsrückstand abscheidenden Krystalle nach mehrstündigem Stehenlassen im Eisschrank abgesaugt und zur Entfernung des Cumarins mit 150 ccm Äther nachgewaschen. Man erhält so 17,35 g 3-Phenylcumarin-p-sulfonsaures Natrium in Form eines weißen krystallinischen Pulvers, entsprechend einer Ausbeute von 43%. Aus dem Äther gewinnt man durch Abdampfen 4,8 g reines Cumarin zurück. Das Salz krystallisiert aus der 10-fachen Menge Wasser in mikroskopischen, feinen Nädelchen.

0,1046 g Subst.: 0,0756 g $BaSO_4$. — 0,1440 g Subst.: 0,0331 g Na_2SO_4.

$C_{15}H_9O_5SNa$ Ber. S 9,88 Na 7,10 Gef. S 9,93 Na 7,44

3-Phenylcumarin-p-carbonsäure

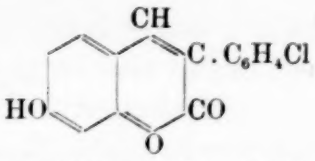
Aus p-Aminobenzoesäure-chlorhydrat. Ansatz $^1/_{10}$ Mol Reaktionstemperatur 17—20°, Versuchsdauer 2—2 $^1/_2$ Stunden. Die 3-Phenylcumarin-p-carbonsäure ist sehr schwer löslich und scheidet sich daher im Verlaufe der Reaktion größtenteils ab. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und kocht den Rückstand zur Entfernung der p-Chlorbenzoesäure 2-mal mit je 100 ccm Aceton aus. Erhalten 10,7 g rein weiße Säure vom Schmp. 282—284°. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Abdestillieren des Acetons, Aufnehmen mit Äther, Ausschütteln mit Sodalösung, Ansäuren, Abfiltrieren und Auswaschen mit Aceton noch 3,2 g der Säure vom Schmp. 267—270°, so daß die Gesamtausbeute 13,9 g = 52% d. Th. beträgt. Die 3-Phenylcumarin-p-carbonsäure ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Sie kann aus viel Eisessig (50 ccm für 1 g), Formamid oder Diacetonalkohol umkrystallisiert werden und bildet dann farblose, mikroskopische Nädelchen vom Schmp. 288—290°.

4,762 mg Subst.: 12,595 mg CO_2, 1,710 mg H_2O.

$C_{16}H_{10}O_4$ Ber. C 72,16 H 3,79 Gef. C 72,13 H 4,02

Bei einem großen, mit 1 Mol p-Aminobenzoesäure durchgeführten Versuch wurden 121,9 g 3-Phenylcumarin-p-carbonsäure = 45,8% d. Th. erhalten.

3,p-Chlorphenyl-umbelliferon,



Zu einer Suspension von 8,1 g Umbelliferon ($^1/_{20}$ Mol) in 60 ccm Aceton fügt man 9 g Natriumacetat, 2,12 g Kupferchlorid in 5 ccm Wasser und zuletzt $^1/_{20}$ Mol einer Chlorbenzoldiazoniumchloridlösung. Reaktionstemperatur 20°, Versuchsdauer $1\,^1/_4$ Stunden. Aufarbeitung wie üblich. Das aus Chlorphenylumbelliferon und unverändertem Umbelliferon bestehende Rohprodukt wird durch Krystallisation aus viel Eisessig (60 ccm auf 1 g) oder Pyridin gereinigt. Farblose, dünne Nädelchen vom Schmp. 280—282°.

101,32 mg Subst.: 53,20 mg AgCl. — 23,28 mg Subst.: 56,28 mg CO_2, 6,76 mg H_2O.

$C_{15}H_9O_3Cl$	Ber. C 66,05	H 3,33	Cl 13,01
	Gef. „ 65,94	„ 3,25	„ 12,99

Fügt man zu einer mit überschüssiger Sodalösung versetzten Lösung von Umbelliferon-natrium eine Lösung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, so erhält man als normales Kupplungsprodukt einen schokoladenbraunen Azofarbstoff, den man aus viel Eisessig umkrystallisieren kann.

54,02 mg Subst.: 4,45 ccm N_2 (21,5°, 750 mm).

$C_{15}H_9O_3N_2Cl$	Ber. N 9,32	Gef. N 9,42

Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Zimtsäure und deren Derivate

Darstellung von Stilbenen

Die Reaktionen wurden in ähnlicher Weise wie beim Cumarin ausgeführt, nur war an das Gasableitungsrohr noch ein Absorptionsgefäß mit Natronkalk zur Bestimmung des abgespaltenen Kohlendioxyds angeschlossen. Als charakteristisches Beispiel diene die

Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure

p-Nitrostilben, $C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_4[4]NO_2$ und
α,p-Nitrophenyl-zimtsäure, $C_6H_5.CH{:}C(C_6H_4NO_2).COOH$

Die aus 17,25 g p-Nitranilin ($^1/_8$ Mol), 50 g Salzsäure (25%-ig), 50 g Eis und 9 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser

bereitete Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wird mit einer Auflösung von 18,5 g Zimtsäure ($^1/_8$ Mol) in 150 ccm Aceton vermischt, 27,5 g Natriumacetat (0,2 Mol) und eine Lösung von 5,3 g Kupferchlorid in 15 ccm Wasser hinzugefügt. Die Stickstoffentwicklung setzt sofort ein. Reaktionstemperatur 14—17°; Versuchsdauer $1\,^1/_4$ Stunden. Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsgemisches gehen außer Aceton und Monochloraceton 0,75 g p-Nitrochlorbenzol (Schmelzpunkt 83°) und geringe Mengen Nitrobenzol über. Der Rückstand der Dampfdestillation wird mit Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung zur Abtrennung der sauren Bestandteile mit 2n-Ammoniaklösung, der man zur Vermeidung der Emulsionsbildung etwas festes Ammoniumchlorid zusetzt, durchgeschüttelt. Die benzolische Lösung ergab nach dem Trocknen und Abdestillieren des Benzols 19,2 g rohes p-Nitrostilben, das durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt wurde. Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 155° [1]. Die Ausbeute an sublimiertem Produkt betrug 13,4 g = 48% d. Th.

Aus den sauren Bestandteilen wurden durch Sublimation 3,4 g Zimtsäure zurückgewonnen. Der Sublimationsrückstand wurde 2-mal aus Ameisensäure und 1-mal aus Acetonitril umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden 0,8 g reine α,p-Nitrophenyl-zimtsäure in Form fast farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 228° erhalten [2].

135,04 mg verbrauchten 4,98 ccm n/10-NaOH.

$C_{15}H_{11}O_4N$ Ber. Äquiv. 269 Gef. 271

In ähnlicher Weise wurden die folgenden Stilbene dargestellt [3].

Verbindung	Schmp.	Eigenschaften
Stilben	125°	
p-Methylstilben [4] . . .	119,5°	Farblose Blättchen aus Alkohol
p-Chlorstilben [5]	127,5—128°	
o,p-Dichlorstilben . . .	77,5°	Nadeln aus Alkohol

[1] Pfeiffer u. Sergiewskaja, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1107 (1911).

[2] v. Walther u. Wetzlich, J. prakt. Chem. [2] **61**, 181 (1900).

[3] Einzelheiten vgl. in der Diss. von E. Büchner, Marburg 1938.

[4] W. Mann, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1646 (1881).

[5] v. Walther u. Wetzlich, J. prakt. Chem. [2] **61**, 196 (1900).

Verbindung	Schmp.	Eigenschaften
o-Nitrostilben [1]	72°	Gelbe Blättchen aus Methanol
p-Methoxystilben [2] . . .	136°	Feine Nadeln

Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf Zimtsäure

Stilben-p-sulfonsaures Natrium,
$C_6H_5.CH:CH.C_6H_4[4]SO_3Na$

Zu einer nach S. 256 bereiteten Suspension von Diazosulfanilsäure ($^1/_8$ Mol) fügt man eine Lösung von 18,5 g Zimtsäure ($^1/_8$ Mol) in 225 ccm Aceton und gibt dann 51 g Natriumacetat und eine Lösung von 5,3 g Kupferchlorid in 5 ccm Wasser hinzu. Die Stickstoffabspaltung verläuft bei 30° und ist nach 2 Stunden beendet.

Der entstandene Niederschlag von stilbensulfonsaurem Natrium wird abgesaugt, zur Entfernung unveränderter Zimtsäure gründlich mit Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten 14,9 g = 42,4% d. Th. 8,4 g Zimtsäure wurden zurückgewonnen. Das stilben-p-sulfonsaure Natrium ist sehr schwer löslich in Wasser. In 100 ccm lösen sich in der Siedehitze 0,6 g des Salzes, das sich beim Erkalten in Form büschelförmig angeordneter Nadeln abscheidet. Das Salz beginnt sich bei 259° unter Braunfärbung zu zersetzen.

93,42 mg Subst.: 76,52 mg $BaSO_4$.
$C_{14}H_{11}O_3SNa$ Ber. S 11,36 Gef. S 11,25

Das Salz lieferte bei der Alkalischmelze p-Oxystilben von dem in der Literatur angegebenen Schmp. 189° [3].

Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf p-Oxyzimtsäure

p-Chlor-p'-oxystilben, $Cl[4]C_6H_4.CH:CH.C_6H_4[4]OH$

Die Reaktion wurde durchgeführt unter Anwendung von $^1/_{20}$ Mol Diazoniumsalzlösung und $^1/_{20}$ Mol p-Oxyzimtsäure unter Zusatz einer aus 8,2 g Monochloressigsäure, 7,3 g Natriumbicarbonat und 30 ccm Wasser hergestellten Lösung von monochloressigsaurem Natrium. Reaktionstemperatur 20°; Versuchs-

[1] Pfeiffer u. Monath, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1305 (1906); Störmer u. Prigge, Liebigs Ann. Chem. **409**, 34 (1915).
[2] v. Walther u. Wetzlich, J. prakt. Chem. [2] **61**, 175 (1900).
[3] Zincke u. Geibel, Liebigs Ann. Chem. **349**, 111 (1906).

dauer $^3/_4$ Stunden. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, das p-Chlor-p'-oxystilben mit 100 ccm 2/n-Natronlauge ausgeschüttelt und aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure ausgefällt; erhalten 7 g = 60,9% d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus Toluol bildet das Stilben farblose Blättchen vom Schmp. 185,5—186°. Die Ausbeute an umkrystallisiertem Stilben betrug 6,5 g = 56,5% d. Th.

37,54 mg Subst.: 23,46 mg AgCl.

$C_{14}H_{11}OCl$ Ber. Cl 15,38 Gef. Cl 15,46

Fügt man das p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid zu einer alkalischen Lösung von p-Oxyzimtsäure, so erhält man einen normalen Azofarbstoff in Form eines rotbraunen Niederschlages.

In ähnlicher Weise wurden durch Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf p-Methoxy- bzw. p-Chlor-zimtsäure das p-Chlor-p'-methoxystilben, $Cl[4]C_6H_4.CH{:}CH.C_6H_4[4]OCH_3$ bzw. das p,p'-Dichlorstilben, $Cl[4]C_6H_4.CH{:}CH.C_6H_4[4]Cl$ in einer Ausbeute von 61,2 bzw. 8% d. Th. erhalten. Ersteres bildet aus Tetrachlorkohlenstoff farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 184,5°[1]), letzteres aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, Blättchen vom Schmp. 177,5°[2]).

Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäurenitril

α,p-Chlorphenyl-zimtsäurenitril, $C_6H_5.CH{:}C(C_6H_4Cl).CN$

Angewandt wurde $^1/_{10}$ Mol p-Chlorbenzol-diazoniumchlorid und $^1/_{10}$ Mol Zimtsäurenitril. Reaktionstemperatur 20°, Versuchsdauer 2 Stunden. Das nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und später der Vakuumdestillation unterworfen. Hierbei geht das 1,p-Chlorphenylzimtsäure-nitril unter 20 mm Druck bei einer Badtemperatur von 200° als hellgelbes, rasch zu Nadeln erstarrendes Öl über; Schmp. 112,5—113°[3]). Es kann aus Ameisensäure oder Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 18,4 g = 76,5% d. Th.

[1]) v. Walther u. Wetzlich, a. a. O. S. 197.
[2]) Späth, Mh. Chem. **35**, 473 (1914).
[3]) v. Walther u. Wetzlich, a. a. O. S. 189.

Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäuremethylester

α,p-Chlorphenyl-β-chlor-hydrozimtsäure-methylester, $C_6H_5.CHCl.CH(C_6H_4Cl).COOCH_3$

Angewandt wurden $^1/_{10}$ Mol Diazoniumsalz und $^1/_{10}$ Mol Zimtsäuremethylester unter Zusatz einer aus 13 g Pyridin, 10 g Eisessig und 50 ccm Wasser hergestellten Lösung von Pyridinacetat. Reaktionstemperatur steigend von 3—30°; Versuchsdauer 3 Stunden.

Das nach der Dampfdestillation zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde in Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung getrocknet und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand (23,3 g) wird mit wenig Methylalkohol angerieben und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle werden in der Kälte mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesogen und mit eiskaltem Methylalkohol nachgewaschen. Sie stellen nahezu reinen α,p-Chlorphenyl-β-chlor-hydrozimtsäuremethylester dar; Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Benzin 124—124,5°. Ausbeute 9,3 g = 30% d. Th.

Ein mit festem Diazoniumsalz unter Ausschluß von Wasser durchgeführter Versuch ergab 31% Ausbeute an reinem umkrystallisiertem Ester.

Zur Bestimmung des aliphatisch gebundenen Chlors wurde eine Probe $1^1/_2$ Stunden mit n/2-butylalkoholischer Kalilauge gekocht und das Chlor in üblicher Weise titriert.

97,32 mg Subst.: 3,20 ccm n/10-$AgNO_3$. — 79,47 mg Subst.: 73,95 mg AgCl.

$C_{16}H_{14}O_2Cl_2$	Ber. aliph.	Cl	11,48	Gesamt-Cl	22,95
	Gef. „	„	11,66	„	23,02

Zum Zwecke der Salzsäureabspaltung wurden 1,5 g des Esters 3 Stunden mit 2,5 g Natriumacetat und 5 ccm Eisessig auf 140° erhitzt. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde 1 g α,p-Chlorphenyl-zimtsäuremethylester erhalten. Der Ester bildet nach dem Umkrystallisieren aus Benzin farblose, lange Nadeln vom Schmp. 85,5°.

29,21 mg Subst.: 75,70 mg CO_2, 12,53 mg H_2O.

$C_{16}H_{13}O_2Cl$	Ber.	C	70,44	H	11,38	Gef. C	70,68	H	11,36

Die durch Verseifen des Esters erhaltene α,p-Chlorphenylzimtsäure krystallisiert aus Benzin in farblosen Nadeln vom Schmp. 181,5°.

27,46 mg Subst.: 70,10 mg CO_2, 10,55 mg H_2O.

$C_{15}H_{11}O_2Cl$ Ber. C 69,62 H 4,29 Ber. C 69,62 H 4,30

Der durch Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumbromid auf Zimtsäuremethylester in ganz analoger Weise entstehende α,p-Chlorphenyl-β-brom-hydrozimtsäure-methylester, $C_6H_5.CHBr.CH(C_6H_4Cl).COOCH_3$, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Benzin taflige Prismen vom Schmp. 123°.

Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Crotonsäure

α,p-Nitrophenyl-crotonsäure, $CH_3.CH:C(C_6H_4NO_2).COOH$

Angewandt wurde $^1/_4$ Mol p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, $^1/_4$ Mol Crotonsäure, 300 ccm Aceton, 10,6 g Kupferchlorid und eine aus 41 g Monochloressigsäure, 36,5 g Natriumbicarbonat und 50 ccm Wasser bereitete Lösung von Natrium-monochloracetat. Nach Zugabe des Kupferchlorids setzt schon bei 0° eine heftige Stickstoffentwicklung ein, so daß gekühlt werden mußte. Mit dem Stickstoff entwichen 0,8 g Kohlendioxyd; Versuchsdauer 1 Stunde.

Bei der Dampfdestillation des Reaktionsgemisches wurden Nitrobenzol, Monochloraceton und p-Nitrochlorbenzol erhalten. p-Nitropropenylbenzol, das auf Grund der Kohlendioxydabspaltung zu erwarten war, konnte nicht nachgewiesen werden. Aus dem Rückstand der Dampfdestillation wurden die sauren Bestandteile in üblicher Weise isoliert. Sie lieferten beim Digerieren mit Benzol 3,5 g reine α,p-Nitrophenylcrotonsäure entsprechend 6,8% d. Th. Die Säure bildet blaßgelbe Prismen vom Schmp. 173,5—174,5°.

43,22 mg Subst.: 2,61 ccm N_2 (24°, 745 mm).

$C_{10}H_9O_4N$ Ber. N 6,77 Gef. N 6,78

Aus den neutralen Bestandteilen ließen sich 1,1 g p,p'-Dinitroazobenzol isolieren; orangerote Nadeln aus Aceton vom Schmp. 216° [1].

[1] Zincke u. Kuchenbecker, Liebigs Ann. Chem. **330**, 11, 28 (1904).

Einwirkung von o,p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid auf Crotonsäuremethylester

α,o,p-Dichlorphenyl-β-Chlorbuttersäure, $CH_3.CHCl.CH(C_6H_3Cl_2).COOH$

Angewandt wurden 20,25 g o,p-Dichloranilin, 100 g 36%-ige Salzsäure, 10 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser. Die erhaltene stark saure Diazoniumsalzlösung wurde durch vorsichtiges Eintropfenlassen einer Auflösung von 26,2 g NaOH in 100 ccm Wasser neutralisiert. Dann fügt man eine Lösung von 12,5 g Crotonsäuremethylester in 200 ccm Aceton, eine Lösung von 0,2 Mol. Natriummonochloracetat in 50 ccm Wasser und eine Lösung von 5,3 g Kupferchlorid in 10 ccm Wasser hinzu; Reaktionstemperatur 20—30°; Versuchsdauer 2 Stunden.

Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise. Das neutrale Reaktionsprodukt lieferte bei der Hochvakuumdestillation 9,6 g eines farblosen Öles vom $Sdp._{0,1}$ 130—140°, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Es wurde daher mit 2,5 n-alkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift. Die hierbei erhaltene α,o,p-Dichlorphenyl-β-chlor-buttersäure lieferte bei der Krystallisation aus Benzin farblose Prismen vom Schmelzpunkt 124,5—125°. Erhalten wurden 7,5 g entsprechend 22,4% d. Th.

85,15 mg Subst.: 3,18 ccm n/10-$AgNO_3$. — 61,62 mg Subst.: 99,30 mg AgCl.

$C_{10}H_9O_2Cl_3$	Ber. aliph. Cl 13,36	Gesamt-Cl 39,78
	Gef. „ „ 13,24	„ 39,80

Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Phenylpropiolsäure

Angewandt $^1/_{10}$ Mol p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und $^1/_{10}$ Mol Phenylpropiolsäure. Reaktionstemperatur 29—30°, Versuchsdauer $5\,^1/_2$ Stunden.

Die in üblicher Weise isolierten sauren Reaktionsprodukte (13 g) zeigten keine Krystallisationsneigung. Sie wurden daher durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge in den Methylester übergeführt und letzterer i. Hochv. destilliert. Hierbei wurden 5 g eines hellgelben Öles vom $Sdp._{0,1}$ 160 bis 165° erhalten, aus dem sich beim Versetzen mit wenig

Methanol 2,4 g einer krystallinischen Verbindung abschieden, die sich als α,p-Chlorphenyl-β-chlorzimtsäure-methylester $C_6H_5.CCl:(C_6H_4Cl).COOCH_3$ erwiesen. Der Ester bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methanol farblose Krystalle vom Schmp. 63°.

104,43 mg Subst.: 97,12 mg AgCl. — 23,24 mg Subst.: 6,70 ccm n/10-Thiosulfat (Methoxylbest.).

$C_{16}H_{12}O_2Cl$	Ber. Cl 23,1	OCH_3 10,10
	Gef. „ 23,0	„ 10,30

Der Ester addiert zwei Atome Brom: 201,35 mg Subst.: 13,0 ccm n/10-Thiosulfat, ber. 12,90 ccm.

Einwirkung
von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Fumarsäuremethylester

α,p-Chlorphenyl-β-chlorbernsteinsäure-methylester,

$$\begin{array}{l} Cl\,[4]\,C_6H_4.CH.COOCH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad Cl.CH.COOCH_3 \end{array}$$

Angewandt wurde eine Lösung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid aus 32 g p-Chloranilin ($^1/_4$ Mol), 24 g Fumarsäuremethylester ($^1/_6$ Mol), 300 ccm Aceton, 50,6 g Natrium-monochloracetat und 10,5 g Kupferchlorid. Reaktionstemperatur 15 bis 20°, Versuchsdauer 3 Stunden.

Das Reaktionsgemisch wird mit Dampf destilliert und der Rückstand mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung wird von sauren Bestandteilen durch Ausschütteln mit Sodalösung befreit, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand (40,7 g) wird mit wenig Methylalkohol verrieben und 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle des α,p-Chlorphenyl-β-chlorbernsteinsäure-methylesters werden mit Hilfe einer Tauchnutsche vom dunklen Öl getrennt und mit eiskaltem Methylalkohol nachgewaschen. Erhalten 20,7 g = 42,8% d. Th. Der Ester bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylcyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff rhombische Krystalle vom Schmp. 79°.

5,147 mg Subst.: 9,385 mg CO_2, 1,920 mg H_2O. — 94,6 mg Subst.: 3,26 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$	Ber. C 49,48	H 4,15	Cl (aliph.) 12,18
	Gef. „ 49,71	„ 4,17	„ 12,22

Beim Kochen des Esters mit 2/n-alkoholischer Kalilauge erhält man in fast quantitativer Ausbeute die p-Chlorphenylfumarsäure, $CO_2H.CH:C(C_6H_4Cl).CO_2H$. Dieselbe ist in Wasser und Methylenchlorid sehr schwer löslich und läßt sich am besten aus Acetylentetrachlorid unter Zusatz von etwas Ligroin umkrystallisieren; Schmp. 222°.

29,4 mg Subst.: 57,03 mg CO_2, 8,25 mg H_2O.

$C_{10}H_7O_4Cl$ Ber. C 52,98 H 3,12 Gef. C 52,90 H 3,14

Das nach dem Absaugen des Chlorphenyl-chlorbernsteinsäureesters erhaltene dunkle Öl wurde durch 3-stündiges Kochen mit 200 ccm 2/n-methylalkoholischer Kalilauge verseift. Bei der in üblicher Weise durchgeführten Aufarbeitung wurden 10,1 g p-Chlorphenylfumarsäure = 26,8% d. Th. gewonnen. Chlorphenylmaleinsäureanhydrid (vgl. unten) ließ sich nicht nachweisen.

Umwandlung der p-Chlorphenylfumarsäure in p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid

10 g p-Chlorphenylfumarsäure werden unter Zusatz von 10 mg Chlorcymolsulfosäure mit freier Flamme destilliert. Das Destillat (8,1 g) liefert bei der Krystallisation aus Essigsäureanhydrid 5,8 g p-Chlorphenyl-maleinsäureanhydrid. Dasselbe ist schon in der Kälte leicht löslich in Methylenchlorid (Unterschied von der Chlorphenylfumarsäure) und bildet aus Ameisensäure farblose Krystalle vom Schmp. 146°.

25,7 mg Subst.: 54,46 mg CO_2, 6,91 mg H_2O.

$C_{10}H_5O_3Cl$ Ber. C 57,65 H 3,04 Gef. C 57,79 H 3,01

Das Anhydrid geht beim Schütteln mit Wasser bei Zimmertemperatur sehr langsam in Lösung, rascher beim Kochen. Aus der wäßrigen Lösung läßt sich durch Eindampfen bei Zimmertemperatur die p-Chlorphenylmaleinsäure in Form farbloser Krystalle ohne Krystallwasser erhalten. Schmelzpunkt 141—143° unter Umwandlung in das Anhydrid.

Umlagerung des p-Chlorphenyl-maleinsäureanhydrids in p-Chlorphenylfumarsäure

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß durch 2n-Natronlauge eine Umlagerung nicht oder wenigstens nur äußerst

langsam erfolgt, wurden 10 g des Anhydrids 20 Stunden mit 4,5 n-Natronlauge zum Sieden erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden 4,3 g p-Chlorphenyl-fumarsäure vom Schmp. 219° erhalten.

Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Maleinsäuremethylester

Ein ganz analog und mit den gleichen Mengen wie mit Fumarsäureester durchgeführter Versuche ergab: 7,5 g Chlorphenyl-chlorbernsteinsäureester und 9,3 g p-Chlorphenylfumarsäure. p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid war wiederum nicht aufzufinden.

Bei dem folgenden Versuch wurde das primäre Reaktionsprodukt ohne es zu isolieren, sofort, und zwar mit 2 n-wäßriger Natronlauge verseift. Angewandt wurden 216 g Maleinsäuremethylester ($1\,^1/_2$ Mol) und 219,8 g p-Chloranilin ($2\,^1/_4$ Mol). Die Verseifung des Reaktionsproduktes erfolgte durch 2-stündiges Kochen mit 2,75 Liter 2 n-Natronlauge. Die Aufarbeitung ergab: 95,1 g p-Chlorphenylfumarsäure = 28% und 60,8 g p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid = 19,1% d. Th. Die Trennung der beiden Substanzen ließ sich leicht mit Hilfe von Methylenchlorid erzielen, in dem das Anhydrid leicht löslich, die Fumarsäure dagegen sehr schwer löslich ist.

Aus diesem Ergebnis scheint hervorzugehen, daß bei den weiter oben beschriebenen Versuchen im Laufe der Verseifung mit alkoholischer Lauge die Chlorphenylmaleinsäure vollständig in die Chlorphenylfumarsäure umgelagert wird.

Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtaldehyd

α-(p-Chlorphenyl)-zimtaldehyd, $C_6H_5.CH:C(C_6H_4Cl).CHO$

Angewandt $^1/_4$ Mol p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und $^1/_4$ Mol Zimtaldehyd; Reaktionstemperatur 20—30°; Versuchsdauer $1\,^1/_2$ Stdn. Das Reaktionsgemisch wird mit Dampf destilliert und der Rückstand ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird abdestilliert und das zurückbleibende Öl zur Entfernung des Zimtaldehyds mit einer Lösung von 120 g Natriumsulfit und 35 g Natriumbicarbonat in 750 ccm Wasser 1 Stunde lang verrührt. Das mit Krystallen durchsetzte Öl wird mit wenig Äther verrieben und abgesogen; erhalten 9,6 g Krystalle. Aus dem

Filtrat gewinnt man durch Destillation im Hochvakuum und Behandlung des erhaltenen Öles mit Petroläther noch 10,2 g 1-(p-Chlorphenyl)-zimtaldehyd. Die vereinigten Krystalle werden aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält farblose breite Nadeln vom Schmelzp. 85—86°. Der Aldehyd löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, nach kurzer Zeit smaragdgrün werdender Farbe[1]).

101,72 mg Subst.: 60,45 AgCl.

$C_{15}H_{11}OCl$ Ber. Cl 14,62 Gef. Cl 14,70

Beim Kochen mit Silberoxyd in Benzollösung entsteht die weiter oben beschriebene α-(p-Chlorphenyl)-zimtsäure vom Schmp. 181,5°.

Neben dem α-Chlorphenylzimtaldehyd entsteht in geringer Menge noch eine isomere Verbindung, die etwas schwerer löslich ist und aus Methanol in Blättchen vom Schmp. 128° krystallisiert. Sie ist in konz. Schwefelsäure sehr schwer mit gelber Farbe löslich. Ihre Konstitution konnten wir bisher nicht ermitteln.

---

[1]) Die gleiche Farbreaktion gibt auch der α-Phenylzimtaldehyd.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln
und der Color. Abteilung der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen

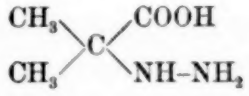
Vergleichende Untersuchungen über die Existenzfähigkeit und Beständigkeit von Hydrazinosäuren[1])

Von **Heinrich Berger**

(Eingegangen am 4. April 1939)

Von Darapsky und seinen Mitarbeitern sind im Laufe der Zeit eine größere Zahl von α-Hydrazinosäuren dargestellt worden[2]). Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß meistens die Darstellung der gesuchten Hydrazinosäure nach irgendeinem in der Literatur[2]) bekanntgegebenen Verfahren leicht gelang. Manchmal ließen sich aber die gewünschten Verbindungen trotz vieler aufgewandter Mühe nicht herstellen. Den Gründen zu diesem eigenartigen Verhalten nachzugehen, dient die folgende Untersuchung.

Die erste bekanntgewordene α-Hydrazinosäure ist die von J. Thiele entdeckte Hydrazinoisobuttersäure oder die α-Hydrazinodimethylessigsäure[3])



Das nächste Homologe die α-Hydrazino-diäthylessigsäure ist noch unbekannt. Versuche aus α-Brom-diäthylessigsäurebromid α-Brom-diäthylessigsäure herzustellen mißlangen. Darum

[1]) Herrn Prof. Darapsky zum 65. Geburtstag gewidmet.

[2]) Vgl. dazu die Abhandlungen im J. prakt. Chem. [2] **96**, 251 (1917); **97**, 182 (1918); **99**, 179 (1919); **146**, 219 (1936); **146**, 268 (1936) und zahlreiche noch unveröffentliche Arbeiten.

[3]) Liebigs Ann. Chem. **283**, 37 (1894).

wurde die zum Umsatz mit Hydrazinhydrat benötigte Säure nach Rosenmund[1]) dargestellt.

Die so gewonnene α-Brom-diäthylessigsäure wurde nun unter verschiedenen im experimentellen Teile näher angegebenen Bedingungen mit Hydrazinhydrat umgesetzt. Leider gelang es bei den zur Anwendung gebrachten Versuchsbedingungen nicht, die Hydrazino-diäthylessigsäure zu gewinnen. Stets bildete sich α-Oxy-diäthylessigsäure, die durch ihr Verhalten und durch ihren Übergang in α-Äthyl-crotonsäure bei der Destillation sichergestellt wurde. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der Mitteilung Rosenmunds[1]), dem es gelang, die α-Amino-diäthylessigsäure aus der gebromten Säure und alkoholischem Ammoniak zu gewinnen.

Da die gesuchte Hydrazinosäure möglicherweise ziemlich wasserlöslich war, wurde noch die Darstellung des salzsauren Esters versucht, da dieser sich mit Erfolg zur Isolierung wasserlöslicher Hydrazinosäure verwenden ließ[2]). Es wurde zunächst nach den Angaben von Rassow und Bauer[3]) der α-Brom-diäthylessigsäure-äthylester dargestellt und dieser in abs. Alkohol mit Hydrazinhydrat umgesetzt.

Aber auch dieser Weg führte zu keinem Erfolg. Nun wurde das Brom-diäthylessigsäurebromid mit Hydrazin in Reaktion gebracht. Es gelang, 2 Körper einwandfrei aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, nämlich das sekundäre Hydrazid der α-Oxy-diäthylessigsäure

$$(C_2H_5)_2C.(OH).CO.NH.NH.CO.C.(OH).(C_2H_5)_2,$$

und das sekundäre Hydrazid der α-Brom-diäthylessigsäure

$$(C_2H_5)_2.C.Br.CO.NH.NH.CO.C.Br.(C_2H_5)_2.$$

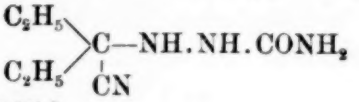
In einem Falle ist also das gesamte Brom zum Umsatz gekommen, während bei dem zweiten Körper das α-Bromatom erhalten geblieben ist.

Es war also bei der Brom-diäthylessigsäure nicht gelungen, das Bromatom durch den Hydrazinrest zu ersetzen. Die Brom-diäthylessigsäure zeigt somit ein völlig anderes Verhalten, als die bisher untersuchten α-Halogenfettsäuren. Es wurde nun versucht, die α-Hydrazino-diäthylessigsäure nach dem Thieleschen Verfahren darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde aus Diäthylketon mit Semicarbazid das Diäthylsemicarbazon bereitet.

---

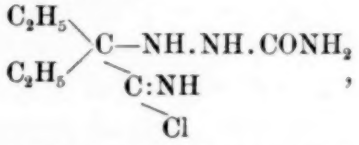
[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4472 (1909).
[2]) Darapsky, J. prakt. Chem. [2] **96**, 253 (1917).
[3]) J. prakt. Chem. [2] **80**, 265 (1909).

An das Carbazon wurde sodann analog der Vorschrift Thieles[1]) wasserfreie Blausäure angelagert. Es entstand dabei das α-Semi-carbazido-diäthylessigsäure-nitril



vom Schmp. 124—125°.

Es wurde nun versucht, das Nitril zu α-Hydrazino-diäthylessigsäure zu verseifen. Leider mißlangen aber alle diese Versuche, soviel Zeit und Mühe auch darauf verwendet wurde. Es spaltete sich bei saurer Verseifung stets Semicarbazid ab. Bei den Verseifungsversuchen mit alkalischen Mitteln entstand sogar Hydrazin. Als nunmehr in alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff verseift wurde, entstand das Imidchlorid der Semicarbazidodiäthylessigsäure

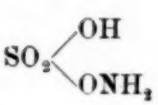


das ein weißes krystallines Pulver vom Schmp. 110° darstellt. Dieses Imidchlorid sollte dann in den Iminoäther umgewandelt werden. Ich folgte dabei einer genauen Vorschrift von Slotta und Haberland[2]).

Das Nitril wird in wenig Alkohol gelöst und mit Äther versetzt. Dann wird unter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Aber auch nach langem Stehen hatte sich nur Imidchlorid gebildet. Der Imino-äther konnte nicht gewonnen werden. Bei energischerer Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der Wärme spaltete sich das Molekül auf und man erhielt Semicarbazid, Diäthylketon und Blausäure.

Damit war auch der Versuch, die α-Hydrazino-diäthylessigsäure nach dem Thieleschen Verfahren herzustellen, gescheitert.

Im Jahre 1914 wurde von Sommer und Mitarbeitern[3]) die Sulfo-peramidsäure oder

O-Hydroxylamin-iso-monosulfosäure, 

[1]) Liebigs Ann. **283**, 33 (1894); **290**, 17 (1886).
[2]) J. prakt. Chem. [2] **139**, 216 (1934).
[3]) Z. anorg. allg. Chem. **147**, 142 (1925).

entdeckt und rein dargestellt. Mit dieser Verbindung lassen sich sonst schwer zugängliche Hydrazinverbindungen verhältnismäßig leicht darstellen. Nach den oben genannten Autoren hat man sich die Bildung von Hydrazinverbindungen so vorzustellen, daß intermediär das Imid >NH auftritt. Die Sulfoperamidsäure zerfällt mit Alkali nach dem Schema

$$H_2N.O.SO_2OH \longrightarrow HN{:}O.SO{:}(OH)_2 \longrightarrow H_2SO_4 + {>}NH$$

Das Imid bewirkt dann die Amidierung von Aminen, und wie ich fand, auch von Aminosäuren:

$$R.NH_2 + {>}NH \longrightarrow R.NH.NH_2$$

und

$$R.\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}.COOH + {>}NH \longrightarrow R.\underset{\displaystyle NH.NH_2}{\underset{|}{CH}}.COOH$$

So erhielt ich bei der Einwirkung von Sulfoperamidsäure auf α-Aminophenylessigsäure in glatter Reaktion α-Hydrazinophenylessigsäure. Neben dieser Amidierung scheint jedoch noch ein Zerfall nach anderer Richtung aufzutreten, denn bei den meisten Ansätzen war Ammoniakgeruch wahrnehmbar. Gelegentlich beobachtete ich auch deutlich den Geruch von Stickstoffwasserstoffsäure. Die Bildung von Ammoniak ist bereits von Sommer[1]) angegeben worden.

Nachdem nun die Darstelluug der Hydrazino-phenylessigsäure mittels Sulfoperamidsäure gelungen war, stellte ich mir nach den Angaben der Literatur α-Amino-diäthylessigsäure her[2]). Die Umwandlung dieser Aminosäure in α-Hydrazinosäure gelang aber nicht, ob schon die Versuchsbedingungen mannigfach abgeändert wurden. Es ist also trotz vieler aufgewandter Mühe und Anwendung verschiedener Darstellungsmöglichkeiten nicht gelungen, die α-Hydrazino-diäthylessigsäure darzustellen.

Ebensowenig gelang die Darstellung der α-Hydrazino-äthyl-butylessigsäure, die α-Hydrazino-äthylmalonsäure und der α-Hydrazinophenylmalonsäure (vgl. Versuchsteil).

Zwei Erklärungsmöglichkeiten gibt es für das eigenartige Verhalten der beschriebenen Erscheinungen:

1. Das Bromatom wird durch manche Substituenten am α–C-Atom so reaktionsträge, daß es sich nicht mehr umsetzt. Dafür sind in

[1]) A. a. O.

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4473 (1909).

der Literatur zahlreiche Beispiele bekannt. So untersuchte z. B. W. H. Carothers[1]) die Reaktionsfähigkeit folgender tertiärer Bromide:

Triphenylbrom-methan	$(C_6H_5)_3C.Br$	I
Diphenyl-bromessigsäure-methylester	$(C_6H_5)_2C.Br.CO_2CH_3$	II
Phenylbrom-malonsäure-dimethylester . . .	$(C_6H_5).C.Br(CO_2CH_3)_2$	III
Brom-methan-tricarbonsäure-trimethylester .	$C.Br.(CO_2CH_3)_3$	IV

gegen Silbernitrat und Kaliumrhodanat. Dabei zeigte es sich, daß gegen Silbernitrat die Austauschbarkeit in der Reihenfolge I, II, III, IV abnahm, gegen Thiocyanat dagegen in der Reihenfolge I, IV, II, III.

Die Verbindung IV ist so beständig, daß sie selbst bei 14-stündigem Erhitzen mit Na-methylat bei 110° nur 79% des Broms abspaltete.

Ferner untersuchten J. Salkind und Peschekerowa[2]) den α-Bromphenyl-methyl-essigsäure-äthylester. Dieser erwies sich als sehr unbeständig. Er spaltete freiwillig Bromwasserstoff ab. Der α-Brom-diphenyl-essigsäure-äthylester tauschte das Bromatom in Wasser gegen –OH und in Alkohol gegen $-OC_2H_5$ um. Die Autoren stellten also fest, daß in der Reihe

$$C_6H_5.CH.Br.CO_2C_2H_5$$
$$C_6H_5.C(CH_3).Br.CO_2C_2H_5$$
und
$$(C_6H_5)_2.C.Br.CO_2C_2H_5$$

der Sättigungsgrad des α–C-Atoms stark zunimmt, während der des Bromatoms abnimmt und so leichter beweglich wird.

Schließlich studieren Biltz, Seydel und Hamburger-Glaser[3]) die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf α-Brom-diphenyl-essigsäure. Bei allen Versuchen gewannen sie stets nur Benzilsäure.

Wie schon diese wenigen angeführten Arbeiten zeigen, ist tatsächlich der Einfluß der Substituenten auf die Beweglichkeit des Bromatoms sehr groß. Aber diese Beweglichkeit ist noch keine Erklärung für die Unmöglichkeit der Bildung von Hydrazinosäuren aus den zur Anwendung gekommenen α-Halogenfettsäuren. Man könnte verstehen, wenn sich in den angeführten Fällen das Bromatom gar nicht austauschen ließe, oder aber, wenn es schon so beweglich ist wie in den untersuchten Beispielen, daß sich die Hydrazinosäure sehr leicht bildete. Doch das ist alles nicht der Fall. Es besteht die auffallende Tatsache, daß ein leicht bewegliches Bromatom mit Hydrazin reagiert, und nicht der Hydrazinrest an seine Stelle tritt, sondern die Hydroxylgruppe.

2. Der Grund der Nichtdarstellbarkeit der gesuchten Hydrazinosäuren könnte in der Raumbeanspruchung der Substituenten des α–C-Atoms zu suchen sein, so daß für einen zuzutretenden Hydrazinrest kein Platz mehr ist. Dem widersprechen zwei Tatsachen:

---

[1]) C. **1927** I, 1013; J. Amer. chem. Soc. **48**, 3192 (1926).
[2]) C. **1914** II, 1269.
[3]) Liebigs Ann. Chem. **428**, 240 (1922).

a) Es existiert die Thielesäure. Diesen Einwand kann man dadurch entkräften, daß man erklärt, das Molekül sei gewissermaßen betrogen worden, indem zuerst der Hydrazinrest eingefügt wird, dann die Nitrilgruppe zur Carboxylgruppe verseift wurde.

Warum geht aber dieser Weg bei der Diäthylessigsäure nicht?

b) Das Bromatom tritt ja in Reaktion, es wird lediglich nicht durch den Hydrazinrest ersetzt.

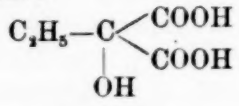
Es wurde nun versucht, diese Frage experimentell zu entscheiden, und es wurden deshalb eine Reihe von Beispielen untersucht, in denen die Substituenten des α–C-Atoms systematisch geändert wurden.

Zunächst wurde der Umsatz der α-Brom-äthylmalonsäure mit Hydrazinhydrat untersucht.

Diese Säure wurde erstmalig von Conrad und Brückner[1]) beschrieben.

Lutz[2]) ließ auf die α-Brom-äthylmalonsäure wäßriges oder auch alkoholisches Ammoniak einwirken. Dabei erhielt er die α-Amino-äthylmalonsäure. Diese Aminosäure ist recht beständig. So kann sie z. B. mit Barytwasser gekocht werden, ohne daß Ammoniak abgespalten wird. Erst beim Schmelzen der Aminosäure mit festem Ätznatron ließ sich Ammoniak abspalten.

Man hätte somit erwarten können, daß die Einwirkung von Hydrazin ähnlich verliefe. Das ist jedoch nicht der Fall. Wenn man Hydrazinhydrat, das in abs. Alkohol gelöst ist, mit α-Brom-äthylmalonsäure zur Reaktion bringt, erhält man α-Oxy-propandicarbonsäure



Diese Säure konnte als Bleisalz isoliert werden. Nach dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff hinterblieben beim Abdampfen der wäßrigen Lösung ein paar Krystalle vom unscharfen Schmp. 65—70°, wie auch Brunner[3]) fand, der die Substanz auf anderem Wege darstellte. Die α-Hydrazino-äthylmalonsäure dagegen konnte nicht isoliert werden, auch nicht in Form ihrer Benzal- oder Oxy-benzalverbindung und ebensowenig in Form ihres salzsauren Esters. Dagegen gelang

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3005 (1891).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2553 (1902).
[3]) Mh. Chem. **14**, 128 (1893).

es, unter den Reaktionsprodukten, neben Hydrazinchlorid Ammonchlorid zu fassen. Das Auftreten von Ammoniak bei dieser Reaktion ist vollkommen rätselhaft. Aus den Ausgangsmaterialien konnte es bestimmt nicht stammen. Es konnte sich also nur bei der Reaktion gebildet haben. Es gelang jedoch nicht, diese Bildungsweise bei der α-Brom-äthylmalonsäure aufzuklären. Bei anderen, ähnlich gebauten Malonsäuren konnten dagegen einige Produkte isoliert werden, die einen Einblick in die Reaktion gestatten (vgl. weiter unten).

Als nächstes Beispiel wurde die α-Brom-butylmalonsäure untersucht. Zu ihrer Darstellung wurde zunächst n-Brombutan mit Na-malonsäure-diäthylester kondensiert[1]). Der entstandene n-Butylmalonester wurde mit starker Kalilauge zur n-Butylmalonsäure verseift, und diese in ätherischer Lösung bromiert. Die Einwirkung von Hydrazin hatte auch bei dieser Säure nicht den gewünschten Erfolg. Zwar schien es, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, als ob sich zunächst die Hydrazinobutylmalonsäure gebildet hätte. Diese konnte aber weder selbst, noch in Form ihrer Benzal- oder Oxybenzalverbindung gefaßt werden. Auch in Form des salzsauren Esters war die Säure nicht zu gewinnen. Aus allen Ansätzen ließ sich dagegen Ammonchlorid isolieren! Ferner gelang es, durch Destillation des schwefelsauren Reaktionsgemisches mit Wasserdampf ein Destillat zu erhalten, das Sublimatlösung zu Kalomel reduzierte. Diese zuerst völlig unerklärte Beobachtung fand später eine einfache Erklärung.

Die α-Brom-butylmalonsäure spaltete beim Erhitzen auf 150° lebhaft Kohlendioxyd ab. Das Reaktionsprodukt ließ sich i. V. destillieren und stellt die α-Bromcapronsäure dar[2]). Beim Kochen einer alkoholischen Lösung dieser α-Bromcapronsäure und einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat bildete sich in guter Ausbeute die α-Hydrazino-capronsäure

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.(NHNH_2).COOH$$

Diese Säure wurde im Kölner Institut erstmalig von Darapsky und Kreuter[3]) dargestellt. Wegen der verschiedenen

[1]) Org. Syntheses **4**, S. 11.
[2]) Beilstein, IV. Aufl., Erg.-Bd. **II**, S. 141.
[3]) J. prakt. Chem. [2] **146**, 227 (1936).

Unklarheiten, die über die n-Capronsäure herrschen[1]), war es interessant, festzustellen, ob zwischen der oben beschriebenen auf ganz eindeutigem Wege erhaltenen α-Hydrazino-capronsäure und früher dargestellten Säure Differenzen bestünden. Das ist jedoch nicht der Fall. Beide Säuren und ihre Derivate sind vollkommen identisch.

Als nächstes Beispiel wurde die Einwirkung von Hydrazin auf α-Brom-phenylmalonsäure untersucht. Zu ihrer Darstellung wurde aus Benzylcyanid nach Wislicenus[2]) Phenylessigsäure-äthylester bereitet und dieser nach der Vorschrift[3]) des gleichen Autors mit Oxalsäure-diäthylester zu Phenyloxal-essigsäure-ester kondensiert. Durch Destillation i. V. spaltet dieser Kohlenoxyd ab und wandelt sich in den Phenylmalonsäure-diäthylester um. Durch Verseifung mit Na-äthylat und Wasser erhält man nach dem Ansäuern die Phenylmalonsäure in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur. Diese Malonsäure läßt sich analog anderen in Ätherlösung leicht bromieren.

Schon beim Erwärmen auf 60—70° in Lösungsmitteln trat Kohlendioxyd-abspaltung ein. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit wurden die Umsetzungen mit Hydrazin immer besonders vorsichtig ausgeführt. Die α-Brom-phenylmalonsäure wurde in kaltem absolutem Alkohol gelöst und so langsam zu einer gekühlten Lösung von Hydrazinhydrat gegeben, daß die Temperatur nicht über 12° stieg. Schon bald begann die Mischung sich zu trüben. Am folgenden Morgen war die Abscheidung krystallin geworden. Beim Umrühren trat starkes Schäumen ein. Das Gas wurde als Kohlendioxyd erkannt.

Nach dem Abfiltrieren wurden die Krystalle aus heißem Wasser umkrystallisiert. Sie schmolzen nach dem Trocknen bei 190—191° und stellten nach Analyse und Eigenschaften die schon von Darapsky[4]) beschriebene α-Hydrazino-phenylessigsäure dar, die durch ihre Benzalverbindung weiterhin charakterisiert wurde. Die gesuchte α-Hydrazino-phenylmalonsäure konnte trotz aller Mühe nicht gefunden werden. Dagegen enthielt das alkoholische Filtrat wieder Ammoniak.

[1]) Beilstein, VI. Aufl., Bd. II, S. 321; Erg.-Bd. II, S. 139.
[2]) Liebigs Ann. Chem. **296**, 362 (1897).
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1092 (1894).
[4]) J. prakt. Chem. [2] **96**, 285 (1917).

Bei einem anderen Versuche wurden die Komponenten in wäßriger Lösung zur Reaktion gebracht. Trotzdem die Temperatur nie über 15° stieg, entwickelte sich nach dem Zusammengießen wieder Kohlendioxyd. Daneben entstand eine geringe Menge Öl, von dem nach 2 Tagen abgegossen wurde. Die klare Flüssigkeit wurde nun mit Salzsäure übersättigt. Dabei fiel ein Öl aus, das mit der sauren Mutterlauge aufgekocht wurde und nach kurzem Reiben und Stehen krystallin wurde. Die hellgelben Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 168° u. Zers. Der Körper ist spielend in Alkalien löslich, dagegen unlöslich in Säuren. Er bläut Kongopapier. Es handelt sich demnach um eine ziemlich starke Säure. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen sowie die sonstigen Eigenschaften passen auf das

Azin der Phenylglyoxylsäure, $\begin{matrix} C_6H_5.C{=}N{-}N{=}C{-}C_6H_5 \\ \dot{C}OOH \qquad\quad \dot{C}OOH \end{matrix}$,

das schon von Darapsky und Prabhakar[1]) und von Bouveault[2]) beschrieben wurde. Das Auftreten des Azins der Phenylglyoxylsäure statt der erwarteten Hydrazino-phenylmalonsäure ist außerordentlich merkwürdig.

Schon die Bildung der Hydrazinophenylessigsäure aus der Bromphenylmalonsäure bei Zimmertemperatur ist seltsam. Doch das läßt sich durch Kohlendioxydabspaltung erklären, obgleich nicht recht einzusehen ist, weshalb diese bereits bei Zimmertemperatur einsetzt. Ein Beispiel für eine solche Kohlendioxydabspaltung bei Zimmertemperatur bringen Erlenmeyer und Lux[3]). Als diese Autoren 2 Mol. Phenyl-brenztraubensäure mit Ammoniak kondensierten, bildete sich folgendes Kondensationsprodukt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C(OH).COOH \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5.CH_2.C(OH).COOH \end{matrix}$$

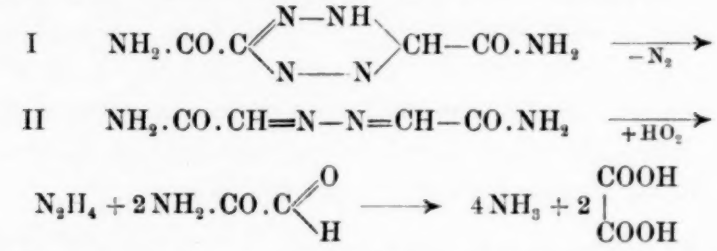
Dieser Körper verlor bereits bei Zimmertemperatur Kohlendioxyd und ging über in

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ C_6H_5.CH_2.C{-}NH.CH(OH).CH_2.C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

[1]) J. prakt. Chem. [2] **96**, 277 (1917).
[2]) Bull. Soc. chim. France [3] **17**, 366 (1897).
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2240 (1898).

An etwas ähnliches könnte man natürlich bei der Bildung von Hydrazino-phenylmalonsäure auch denken. Dagegen ist die Bildung des Azins schwieriger zu erklären.

Curtius, Darapsky und Müller[1]) haben das Azin des Glyoxylsäure-amids (II) untersucht. Sie erhielten diesen Körper durch Zersetzung des Pseudo-diazo-acetamids (I), das beim Kochen mit Wasser ein Drittel seines Stickstoffs gasförmig abspaltet. Das Azin verliert dann mit verdünnten Säuren schon in der Kälte sein Hydrazin. Beim Kochen verschwindet das Hydrazin vollständig und geht in Ammoniak über. Die Glyoxylsäure verwandelt sich dabei in Oxalsäure.

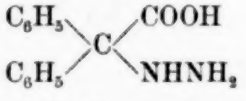


Wie die genannten Autoren zeigten, verhält sich Formaldehyd in saurer Lösung genau so. Es wurde daher die Mutterlauge von der Darstellung des Azins der Phenylglyoxylsäure mit Wasserdampf destilliert und das Destillat auf Aldehyde mit fuchsin-schwefliger Säure geprüft. Es ließ sich jedoch in diesem Falle kein Aldehyd nachweisen.

Damit scheidet diese Reaktionsfolge aus, ganz abgesehen davon, daß das Azin der Phenylglyoxylsäure durchaus beständig ist, und, wie oben erwähnt, sogar mit Säuren gekocht werden kann.

Mit den vorliegenden Beobachtungen gelang es also nicht, den so merkwürdigen Reaktionsverlauf zu klären. Wie sich erst viel später herausstellte, hat die Isolierung des Phenylglyoxylsäureazins die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Zersetzung von Hydrazinosäuren mehr gehindert als gefördert. Vorerst mußte versucht werden, weiteres Beobachtungsmaterial zu schaffen.

Als nächstes Beispiel wurde die α-Hydrazino-diphenylessigsäure untersucht.



Nach bekannten Vorschriften wurde Benzilsäure bereitet, diese nach Meerwein[2]) in Eisessig bromiert und aus Petroläther–Chloroformgemisch umkrystallisiert. Die α-Brom-diphenyl-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3410, 3776 (1906); **41**, 3161 (1908).
[2]) Liebigs Ann. Chem. **396**, 261 (1913).

essigsäure schmolz bei 133—134° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur. Das Bromatom sitzt in dieser Säure sehr locker. Schon in wäßriger Lösung kann es gegen die Oxygruppe ausgetauscht werden[1]). Bei Veresterungsversuchen erhält man Diphenyl-methoxy-essigsäure-methylester[2]). Biltz, Seydel und Hamburger-Glaser[2]) erhielten bei allen Versuchen, das Bromatom durch den Ammoniakrest ($-NH_2$) oder den Methylaminrest ($-NH-CH_3$) zu ersetzen, stets nur Benzilsäure.

Allerdings gingen die Autoren nur von unreiner Brom-diphenylessigsäure aus. Im Gegensatz zu diesem Befunde gelang es leicht, das Bromatom gegen den Hydrazinrest umzutauschen. Feste Brom-diphenylessigsäure wurde zu mit Wasser verdünntem Hydrazin gegeben und gesorgt, daß die Temperatur nicht über 40° stieg. Nach kurzer Zeit wurde stark angesäuert, filtriert und so viel Natronlauge zugegeben, daß die Reaktion der Lösung noch eben kongosauer blieb. Nach einigem Stehen krystallisierte dann die α-Hydrazino-diphenylessigsäure aus. Sie ist in heißem Wasser löslich, ebenso in konz. Schwefelsäure. Dabei färbt sie sich unter Gasabspaltung schön rot, genau so wie die Benzilsäure. Sie schmilzt bei 188° u. Zers. Die α-Hydrazino-diphenylessigsäure bildet leicht eine Benzalverbindung, die bei 172° u. Zers. schmilzt. Wie schon oben erwähnt, darf man bei der Darstellung der Hydrazinosäure mit der Temperatur nicht zu hoch gehen. Man erhält sonst statt der Hydrazinosäure nur Benzilsäure.

Es wurde versucht, aus Benzilsäure mit einem großen Überschuß an Hydrazinhydrat die Hydrazino-diphenylessigsäure zu gewinnen. Das gelang jedoch nicht; ebensowenig, wenn das Hydrazinhydrat durch wasserfreies Hydrazin ersetzt wurde. Die Benzilsäure konnte immer unverändert zurückgewonnen werden.

Im Gegensatz zu diesem Befund gelang es Stollé und Freund[3]) aus Benzilsäure und Hydrazinhydrat die α-Hydrazino-diphenylessigsäure zu gewinnen. Allerdings schreiben die Autoren ganz bestimmte Bedingungen vor, unter denen die Darstellung gelingt. Die besten Ausbeuten erzielten sie bei Anwendung von 30 g Benzilsäure und 3 g

[1]) Liebigs Ann. Chem. **396**, 263 (1913).
[2]) Liebigs Ann. Chem. **428**, 240 (1922).
[3]) Diss. Heidelberg 1910. Druck von M. Töller.

Hydrazinhydrat, durch dreistündiges Erhitzen auf 110° i. V. Den Schmelzpunkt gaben die Autoren mit 200° u. Zers. an, fügen aber hinzu, daß er stark von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig ist. Ein Versuch, die α-Hydrazino-diphenylessigsäure über die Chlor-diphenylessigsäure und Hydrazin zu gewinnen, hatte so geringe Ausbeute, daß weitere Untersuchungen aufgegeben wurden.

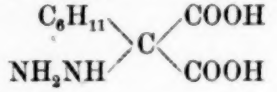
Für die Benzalverbindung geben Stollé und Freund 171° an. Wenn man statt der Benzilsäure Mandelsäure mit Hydrazinhydrat erhitzt, erhält man in guter Ausbeute Mandelsäurehydrazid.

Wie die Untersuchung zeigte, konnte also die Hydrazinodiphenylessigsäure dargestellt werden. Ebenso gut gelang die Darstellung der folgenden Beispiele:

Aus Cyclohexanol wurde mit Phosphortribromid Bromcyclohexan[1]) bereitet. Dieses wurde dann mit Malonester zum Cyclohexyl-malonester[2]) kondensiert, der Ester verseift und die so erhaltene Cyclohexyl-malonsäure mit Brom in trockenem Äther bromiert. Die Brom-cyclohexyl-malonsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ameisensäure bei 154—156° wie auch Hope und Perkin[3]) fanden.

Nunmehr wurden Hydrazinhydrat und Bromcyclohexyl-malonsäure in wäßriger Lösung annähernd bis zum Sieden gebracht. Nach dem Erkalten wurde stark sauer gemacht, filtriert und mit Natronlauge bis zu ganz schwach kongosaurer Reaktion neutralisiert. Nach einigem Stehen krystallisiert dann die

α-Hydrazino-cyclohexyl-malonsäure,



in schönen Krystallen aus.

Die Verbindung ist eine typische Hydrazinosäure, als solche leicht löslich in Säuren und Alkalien, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Sie schmilzt bei 180°, wobei aber schon von 130° an Zersetzung eintritt. Die Benzalverbindung läßt sich leicht darstellen, sie ist ein weißes Pulver, löslich in Sodalösung und Alkohol, unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 125° u. Zers. Die α-Hydrazino-cyclohexyl-malonsäure läßt sich ebenso gut auch in alkoholischer Lösung herstellen. Man er-

[1]) J. chem. Soc., London **95**, 1963 (1909); Am. **43**, 413 (1921).
[2]) Ebendort.
[3]) J. chem. Soc., London **95**, 1365 (1909).

hält dann zuerst ein Gemisch aus dem Diammoniumsalz der Hydrazinosäure mit Hydrazinbromid. Durch Lösen in Wasser und vorsichtiges Ansäuren erhält man die Hydrazinosäure in Krystallen.

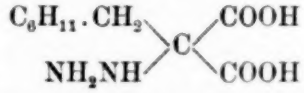
Anschließend an die Darstellung dieser Hydrazinosäure wurde noch die zugehörige α-Hydrazino-cyclohexyl-essigsäure untersucht. Zu ihrer Herstellung wird die Brom-cyclohexyl-malonsäure auf etwa 175° erhitzt. Dabei spaltet sich lebhaft Kohlendioxyd ab. Der Rückstand zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Ameisensäure den Schmp. 92°. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in wäßriger oder alkoholischer Lösung fällt die α-Hydrazino-cyclohexyl-essigsäure vom Schmp. 256° u. Zers. aus.

Diese Säure ist fast unlöslich in Wasser und verdünntem Hydrazin, löslich dagegen in Soda und Alkalien, ebenso in Säuren. Ihre Benzalverbindung schmilzt bei 155° u. Zers. Sie ist löslich in Soda und Alkohol, etwas löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Als weiteres Beispiel wurde die α-Hydrazino-hexahydrobenzyl-malonsäure dargestellt.

Aus Brom-cyclohexan wurde nach der Grignardschen Reaktion mittels Formaldehyd Hexahydrobenzylalkohol gemacht[1]). Der Alkohol wurde dann mit Jod und rotem Phosphor in das Hexahydrobenzyljodid übergeführt[2]). Dieses wurde dann mit Malonsäure-diäthylester zum Hexahydrobenzyl-malonester kondensiert[3]). Die aus dem Ester gewonnene Hexahydrobenzyl-malonsäure konnte leicht in Ätherlösung bromiert werden. Die α-Brom-hexahydrobenzyl-malonsäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 138° u. Zers.

Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat geht sie in das Diammonsalz der α-Hydrazino-hexahydrobenzylmalonsäure



über, aus dem die freie Hydrazinosäure in gewohnter Weise erhalten wurde. Die Säure schmilzt bei 122° u. Zers. und ist in verd. Salzsäure verhältnismäßig schwer löslich. Sie zeigt aber sonst keine Abweichungen. Die Benzalverbindung wird am besten bei neutraler Reaktion dargestellt. In stärker saurer Lösung bildet sich die Benzalverbindung nicht. Nach dem Umfällen aus Sodalösung schmilzt sie bei 88° u. Zers.

[1]) Freundler, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 547 (1906).
[2]) Freundler, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 549 (1906).
[3]) Zelinsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2676 (1908).

Die α-Brom-hexahydrobenzyl-malonsäure verliert beim Erhitzen auf 140° ein Mol. Kohlendioxyd. Das erhaltene Öl wurde i. V. destilliert. Es geht bei 176—180° und 18 mm über und stellt die

α-Brom-cyclohexyl-propionsäure,
$C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot COOH$

dar. Nach ein paar Tagen erstarrte das Öl zu Krystallen, die aus Sodalösung umgefällt werden konnten. Die Säure schmolz bei 56°. Beim Kochen mit Hydrazin in wäßriger Lösung erhält man leicht die α-Hydrazino-cyclohexyl-propionsäure

$$C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH\begin{cases}COOH\\NH\cdot NH_2\end{cases}$$

vom Schmp. 197—198° u. Zers. Auch diese Säure ist eine typische Hydrazinosäure, ihre Benzalverbindung schmilzt bei 145—146° u. Zers. Es war nun besonders interessant, festzustellen, wie sich das erste Glied dieser Reihe, die

α-Hydrazino-malonsäure, $\begin{matrix}H\\NH_2NH\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$

verhalten würde. Darapsky und Prabhakar[1]) haben versucht, aus Monobrommalonsäure und Hydrazinhydrat die α-Hydrazino-malonsäure darzustellen. Es gelang aber lediglich, das Bisdiammonsalz der unsymmetrischen Hydrazinodimalonsäure zu isolieren

$$H_2N.N\begin{cases}CH(COOH)_2.N_2H_4\\CH(COOH)_2.N_2H_4\end{cases}$$

Thoenert[2]) hat dann später auf Veranlassung von Darapsky versucht, die gesuchte Säure durch Reduktion von Diazomalonester mittels Natrium-amalgam zu erhalten

$$\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow[-2C_2H_5OH]{+2H_2+2H_2O} NH_2.NH.CH\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$$

Auch ihm gelang es nicht, die Säure zu fassen. Er erhielt nur Hydrazinoessigsäure.

Ich versuchte daher einen anderen Weg: Aus Malonsäure wurde mit Brom die Dibrommalonsäure bereitet, die bereits

[1]) J. prakt. Chem. [2] **96**, 283 (1917).
[2]) Inaug.-Diss. Köln 1922 (ungedruckt).

von Conrad und Reinbach[1]) beschrieben wurde. Durch Erhitzen mit Natronlauge wurden die Bromatome abgespalten und es entstand das Natriumsalz der Mesoxalsäure, das ebenfalls bereits von Conrad und Reinbach[2]) beschrieben wurde. Nun wurde das Natriumsalz der Mesoxalsäure in verd. Hydrazinhydrat eingetragen und ein paar Minuten erhitzt. Es bildete sich bald eine feste Masse, die in Wasser sich spielend löste, dagegen in Methylalkohol unlöslich war. Durch mehrmaliges Anrühren mit Methylalkohol und nachfolgendes Abfiltrieren erhielt man das Salz für die Weiterverarbeitung genügend rein. Nach der Analyse handelte es sich um das erwartete Natriumsalz des Hydrazons der Mesoxalsäure

$$NH_2.N:C\begin{matrix}COONa\\COONa\end{matrix}$$

Leider gelang es nicht, aus dieser Verbindung durch Reduktion die α-Hydrazino-malonsäure zu gewinnen. Bei der Aufarbeitung des Reduktionsgemisches zeigte es sich nämlich, daß statt der erwarteten Hydrazino-malonsäure Tartronsäure[3]) entstanden war, die durch ihren Dimethylester identifiziert wurde. Wie Versuche zeigten, spaltet sich schon in der wäßrigen Lösung des Hydrazon-natriumsalzes mit Benzaldehyd Hydrazin ab, so daß es nicht gelingt, die Benzalverbindung des Hydrazons zu isolieren.

Während es also bisher nicht möglich war, die α-Hydrazino-malonsäure darzustellen, ließ sich im Gegensatz hierzu die α-Aminomalonsäure leicht fassen[4]). Der Ammoniakrest ließ sich nach der Beschreibung von Lutz aus dieser Säure erst durch Schmelzen mit Ätzalkalien entfernen. Allerdings teilte Willstätter[5]) mit, daß er eine Beobachtung A. v. Baeyers[6]) bestätigen konnte, nach der die Carboxylgruppen der Malonsäure in der Aminomalonsäure nicht fester, sondern lockerer gebunden sind. Die α-Aminomalonsäure spaltet nämlich schon beim Erwärmen mit Wasser Kohlendioxyd ab.

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1817 (1902).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1819 (1902).
[3]) Vgl. dazu Beilstein, IV. Aufl., Bd. **III**, S. 766.
[4]) Lutz, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 255 (1902).
[5]) Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1380 (1902).
[6]) Liebigs Ann. Chem. **131**, 295 (1864).

H. Meyer untersuchte später auf Darapskys Veranlassung den Umsatz der Mesoxalsäure mit Hydrazin[1]). Einer Anregung von mir folgend versuchte er, das dabei erhaltene Hydrazon katalytisch zu hydrieren. Es gelang ihm dabei, die α-Hydrazino-malonsäure in fester Form zu fassen. Damit ist das Anfangsglied der Reihe sichergestellt.

Nunmehr untersuchte ich die Einwirkung von Hydrazin auf den Mesoxalsäure-diäthylester. Diese Reaktion ist schon von Curtiss, Koch und Bartells[2]) beschrieben worden. Die Autoren erhielten dabei einen Körper, der bei 58° schmolz und dem sie eine der beiden nachstehenden Formeln zuerteilten:

$$(C_2H_5.OOC)_2.C.OH.NH.NH.C.OH.(COOC_2H_5)$$

oder

$$H_2N.N\begin{cases} C.(OH)<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \\ C.(OH)<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\end{cases}$$

Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln war unmöglich. Wie sich aus dem experimentellen Teile ergibt, konnten die Angaben von Curtiss und seinen Mitarbeitern bestätigt werden. Dagegen ergab die Nacharbeitung der Angaben von Neresheimer[3]) ein abweichendes Resultat. Es gelang nicht, das von Neresheimer beschriebene Hydrazon des Mesoxalsäure-diäthylesters zu isolieren. Statt dessen entstand stets das Hydrazon des Dihydrazids der Mesoxalsäure

$$H_2N.N:C\begin{matrix}CO.NHNH_2\\CO.NHNH_2\end{matrix}$$

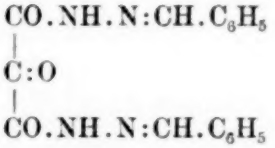
Dieses Hydrazon ist ein tief gelb gefärbter Körper, der in Alkohol sehr schwer, in Wasser dagegen leicht löslich ist. Mit Benzaldehyd reagiert er in wäßriger Lösung sehr leicht. Es entsteht dabei Benzaldazin und die Dibenzalverbindung des Dihydrazids der Mesoxalsäure. Dieser Befund läßt sich so deuten, daß der Benzaldehyd aus der Hydrazongruppe Hydrazin abspaltet, damit Benzaldazin bildet, und daß dann weiterer

[1]) Inaug.-Diss. Köln 1933.

[2]) J. Amer. Chem. Soc. **31**, 417 (1909) und Beilstein, IV. Aufl., Bd. **III**, S. 771.

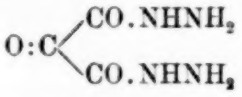
[3]) Beilstein, IV. Aufl., **III**, Erg.-Bd., S. 268.

Benzaldehyd mit dem Rest des Moleküls die Dibenzalverbindung liefert. Dieser Verbindung kommt also folgende Formel zu:



Der Körper ist in Sodalösung unlöslich, löslich dagegen in Alkalien, wie auch alle anderen Derivate der Mesoxalsäure. Wäre der Reaktionsverlauf nicht der oben angedeutete, sondern vielleicht die Spaltung so verlaufen, daß eine Carboxylgruppe ihr Hydrazin verloren hätte, so müßte der Körper als Carboxylverbindung in Sodalösung löslich sein. Das ist jedoch nicht der Fall.

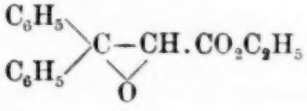
Es gelang nun, das Dihydrazid der Mesoxalsäure selbst zu isolieren. Wenn man nämlich zu dem in Wasser gelösten Hydrazon des Dihydrazids ganz vorsichtig Salzsäure gibt, so fällt ein weißer Körper aus, der im Überschuß von Salzsäure leicht löslich ist. Ebenfalls ist er in Alkalien löslich. Dagegen unlöslich in Soda, Äther und Alkohol. Mit Hydrazinhydrat läßt sich das Hydrazondihydrazid zurückgewinnen. Man kann daher wohl folgende Formulierung für den Körper annehmen:



Die Estergruppen in dem Mesoxalester sind also so labil, daß sie bereits in der Kälte sogar von verdünntem Hydrazin angegriffen werden.

Während so die Darstellung der Hydrazino-malonsäure Schwierigkeiten machte, gelang im Gegensatz dazu die Darstellung der α-Hydrazino-diphenyl-propionsäure glatt.

Nach Troell[1]) wurde Benzophenon mit Monochloressigester mittels Natriumamid kondensiert. Der dabei zunächst entstehende Diphenylglycid-säureester



[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2497 (1928).

geht bei der Vakuumdestillation bereits in den Diphenylbrenztrauben-säureester über.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO.COOC_2H_5$$

Dieser ließ sich nach Claisen[1]) mit Na-äthylat und Wasser glatt verseifen. Die trockene Säure wurde dann in Alkohol gelöst, eine alkoholische Lösung von Hydrazin zugetropft und zum Sieden erhitzt.

Das aus der Lösung isolierte Diammonsalz ist glatt in Wasser löslich und läßt sich mit Na-amalgam zur α-Hydrazino-diphenylpropionsäure reduzieren.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH.(NH.NH_2).COOH$$

Sie ist ein weißes Pulver, das sich nur schwer in kochendem Wasser löst. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 182—194° u. Zers. Mit Salzsäure bildete sich ein salzsaures Salz, das ziemlich schwer löslich in Wasser ist. Mit Benzaldehyd bildete die α-Hydrazino-diphenyl-propionsäure eine weiße Benzalverbindung, die in Wasser und Äther unlöslich ist. Sie schmolz bei 175° u. Zers.[2]).

Ebenso glatt wie diese Hydrazinosäure ließ sich die α-Hydrazinotrimethyl-propionsäure darstellen. Nach Glücksmann[3]) wurde Pinakolin mit Kaliumpermanganat zur Trimethylbrenztraubensäure oxydiert und diese mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in das Diammonsalz des Hydrazons übergeführt.

$$(CH_3)_3.C.C:(N.NH_2).COOH.N_2H_4$$

Das Diammonsalz ließ sich gut aus Alkohol umkrystallisieren. Die Krystalle schmolzen dann bei 185° u. Zers. Mit konz. Salzsäure wandelt sich das Salz in das Azin der Trimethylbrenztraubensäure um.

$$\begin{matrix} (CH_3)_3.C.C.COOH \\ \quad\quad\quad\

Dieses wurde in zwei isomeren Formen erhalten, einmal als Nadeln vom Schmp. 178° u. Zers. und zweitens als Blättchen vom Schmp. 165° u. Zers.

Die Blättchen wandelten sich in Berührung mit den Nadeln beim Stehen in diese um.

Das Azin ist eine starke Säure, löst sich in Soda unter Kohlendioxydentwicklung und bläut Kongopapier. Das aus Trimethylbrenztraubensäure und Hydrazinchlorid dargestellte Azin hatte gleiche Eigenschaften. Dagegen beschreibt A. Richard[1]) ein Azin der Trimethylbrenztraubensäure vom Schmp. 207°. Die Differenz in den Schmelzpunkten konnte nicht geklärt werden.

Das Hydrazon der Trimethylbrenztraubensäure konnte mit Natriumamalgam reduziert werden. Wenn man nach 24-stündigem Stehen vom Quecksilber abgießt und schwach ansäuert, fällt ein Körper vom Schmp. 146—147° aus, dessen Aufklärung zunächst einige Schwierigkeiten bereitete. Er wurde schließlich als Verbindung von 1 Mol. des Azins mit der α-Hydrazino-trimethyl-propionsäure erkannt. Wie ein besonderer Versuch zeigte, entstanden tatsächlich beim Zusammengeben von 1 Mol. Azin mit 1 Mol. Hydrazinosäure die charakteristischen Krystalle vom Schmp. 146—147°. Auch der Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Reduktionsgemisch isolierten Körper lag bei der gleichen Temperatur.

Die α-Hydrazino-trimethyl-propionsäure wurde erst bei energischer Reduktion in der Wärme erhalten. Sie stellt ein weißes Pulver dar, das aus viel Wasser umkrystallisiert werden konnte. Der Schmelzpunkt lag bei 223—225° u. Zers. Die Benzalverbindung war ebenfalls weiß und schmolz bei 106°. Sie ist aber wenig haltbar[2]).

Wenn man die bisher bekannten α-Hydrazinosäuren betrachtet, so erkennt man, daß sie sich auf 2 Grundtypen zurückführen lassen:

Typ I Typ II

[1]) C. 1911, I, 61.

[2]) Auf Veranlassung von Herrn Prof. Darapsky wurde diese Hydrazinosäure von Herrn H. Rossow eingehend untersucht. Inaug.-Diss. Köln 1936.

Der charakteristische Unterschied ist: bei den Säuren vom Typ I trägt das α-Kohlenstoffatom noch Wasserstoff, bei den Säuren vom Typ II dagegen nicht. Nun hat sich gezeigt, daß es bisher keine Schwierigkeiten gemacht hat α-Hydrazinosäuren vom Typ I darzustellen. α-Hydrazinosäuren vom Typ II machen dagegen bei der Darstellung häufig Schwierigkeiten. Im Anfange der Untersuchung schien es, als ob die Suche nach solchen Hydrazinosäuren überhaupt sinnlos sei. Lediglich die Existenz der von Thiele entdeckten α-Hydrazino-isobuttersäure[1]), die ja auch dem Typ II angehört, ermutigte zu weiteren Bemühungen.

Es liegen nun gewisse Andeutungen dafür vor, daß sich auch die α-Hydrazinosäuren des Typ II bilden, aber unter den Bedingungen ihrer Darstellung bereits wieder zerfallen. In allen bisher untersuchten Fällen, in den die Darstellung einer Hydrazinosäure aus der entsprechenden α-Halogenfettsäure versucht wurde, trat das Halogenatom in Reaktion. Es muß also die Umsatzgleichung

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!\mathrm{CBr.COOH} + 2\,\mathrm{N_2H_4} = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!\mathrm{C{-}COOH} + \mathrm{N_2H_4,\,HBr}$$
$$\mathrm{NHNH_2} \qquad +$$

Geltung haben. Bei einer Reihe von Umsetzungen halogenierter Fettsäuren mit Hydrazin wurde die α-Oxysäure statt der α-Hydrazinosäure erhalten (z. B. bei der Oxydiäthylessigsäure). In diesen Fällen scheint sich das Hydrazin analog der Natronlauge zu verhalten, so daß man den Vorgang wohl am besten durch folgende Gleichung formuliert:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!\mathrm{CBr.COOH} + \mathrm{N_2H_5.OH} = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!\mathrm{C.(OH).COOH} + \mathrm{N_2H_4,\,HBr}$$

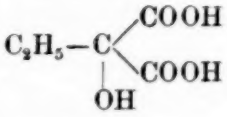
Ganz anders aber verläuft die Reaktion, wenn R_2 eine Carboxylgruppe ist, wenn es sich also um halogenierte Malonsäuren handelt.

$$\begin{matrix} R \\ Hlg \end{matrix}\!\!>\!\!\mathrm{C}\!<\!\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

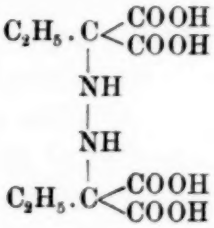
Unter den Umsetzungsprodukten derartiger Halogenmalonsäuren mit Hydrazin fand sich stets Ammoniak. Im Falle der

[1]) Liebigs Ann. Chem. **290**, 38 (1896).

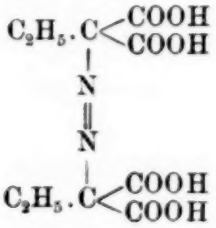
α-Bromäthylmalonsäure fand sich außer Ammoniak noch α-Oxypropandicarbonsäure



Zur Erklärung des Auftretens dieser Verbindung muß man annehmen, daß sich aus 2 Mol. α-Bromäthylmalonsäure und Hydrazin zunächst Hydrazo-äthylmalonsäure bildet.



Unter dem oxydierenden Einfluß des überschüssigen Hydrazins wird diese Säure zu Azoäthylmalonsäure oxydiert, das Hydrazin dagegen zu Ammoniak reduziert.



Derartige Azosäuren sind sehr unbeständig. Es tritt Stickstoff aus und es bildet sich bei der Hydrolyse Oxypropandicarbonsäure und Äthylmalonsäure. Alle experimentellen Beobachtungen bei der α-Bromäthylmalonsäure lassen sich mit diesem Reaktionsverlauf vereinbaren. Über die Möglichkeit der Bildung von Hydrazosäuren besteht kein Zweifel. Bereits Thiele[1]) stellte Hydrazoisobuttersäure dar und in neuerer Zeit wurde im Kölner Institut von H. Meyer die Hydrazomalonsäure[2]) bzw. die aus dieser entstehende Hydrazoessigsäure gewonnen.

Auch die oxydierende Wirkung des Hydrazins ist eine bekannte Erscheinung. Zuerst ist eine solche von Curtius,

[1]) Liebigs Ann. Chem. **290**, 38 (1896).
[2]) Vgl. dessen Inaug.-Diss., Köln 1933.

Darapsky und Müller[1]) beschrieben worden. Ferner von Curtius und Jockel[2]). Weiter berichten Müller und Kraemer-Willenberg[3]) über derartige Oxydationen. Erythrit wird dabei zu 74% in Oxalsäure verwandelt. Schließlich gehört auch noch die bekannte Oxydationswirkung des Phenylhydrazins bei der Bildung der Osazone hierhin.

Der hier geschilderte Verlauf der Reaktion von α-Bromäthylmalonsäure mit Hydrazin bildet eine Ausnahme. Bei dem Versuch zur Darstellung der α-Hydrazino-phenylmalonsäure konnte schon in der Kälte Kohlendioxydabspaltung wahrgenommen werden. Aus der Reaktionsflüssigkeit ließ sich das Azin der Phenyl-glyoxylsäure isolieren. Daneben war noch Ammoniak vorhanden. Versucht man nun, diesen experimentellen Befund in einer Zersetzungsgleichung darzustellen, dann kann man den Vorgang etwa wie folgt formulieren:

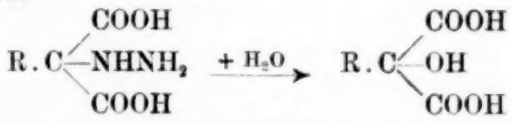
$$2\,C_6H_5.C\begin{cases}COOH\\NHNH_2\\COOH\end{cases} = C_6H_5.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}:N.N:\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}.C_6H_5 + 2\,NH_3 + 2\,CO_2 + H_2$$

Darapsky hat mit verschiedenen Mitarbeitern diese neue Reaktion eingehend untersucht und wird gelegentlich darüber zusammenfassend berichten. Es sei mir gestattet hier nur auf die α-Hydrazino-i-amylessigsäure einzugehen, die auf Veranlassung Darapskys von O. Dietrich im Kölner Institut untersucht wurde[4]). Dietrich konnte die α-Hydrazino-i-amylmalonsäure in wohldefinierter Form fassen. Sie zersetzt sich in wäßriger Lösung bei 70—80°. Neben 2 Mol Ammoniak und fast 2 Mol Kohlendioxyd fand sich ein weißer Körper vom Schmp. 101°, dessen Analysenzahlen auf das in obiger Gleichung formulierte Azin der Isoamylglyoxylsäure paßten.

Nach dem Wasserstoff wurde besonders gefahndet, ohne aber jemals eine Spur davon zu entdecken. Die Zersetzungsgleichung muß demnach falsch sein. Wie sich bei genauerem Studium der Reaktion zeigte, spaltet sich im Anfang der Zersetzung Hydrazin ab. Dietrich gelang es, dieses als Chlorhydrat zu

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3412 (1906).
[2]) J. prakt. Chem. [2] **83**, 280 (1911).
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 575 (1924).
[4]) Vgl. dessen Inaug.-Diss., Köln 1932.

fassen. Man sollte deshalb annehmen, daß sich zunächst eine Oxysäure bildet



Nun ließ sich aber die Oxysäure nicht isolieren. Zwar muß zugegeben werden, daß die Isolierung einer Oxysäure nicht immer einfach ist, da sie sich nicht benzoylieren lassen.

An sich bietet die hydrolytische Spaltung einer Hydrazinverbindung nichts besonderes. Curtius[1]) fand z. B., daß Benzylhydrazin beim Kochen mit Säuren sein Hydrazin abgibt. Leichter noch zerfällt Diphenylmethylhydrazin[2]).

Beim Triphenyl-methylhydrazin[3]) genügt schon ein kurzes Aufkochen, um die Spaltung herbeizuführen. Mit der Zahl der Phenylgruppen nimmt die Spaltbarkeit zu. Wenn statt der Phenylgruppen Carboxylgruppen im Molekül vorhanden sind, wird die Neigung zur Abspaltung des Hydrazins eher zu- statt abnehmen. In dem hier zur Untersuchung stehenden Falle scheint es sich aber nicht um die Spaltung in Hydrazin und OH-Verbindung zu handeln, da die Oxyverbindung nicht faßbar war und die übrigen Zersetzungsprodukte auch keine Oxyverbindung als Zwischenstufe zulassen.

Man könnte noch an folgenden Weg denken. Bei der Hydrolyse von Hydrazino-di-essigsäure (I) sollte Hydrazin nnd Glykolsäure entstehen. Tatsächlich wird aber, wie Curtius und Hussong[4]) fanden, die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten. Daneben müßte dann Hydroxylamin-di-essigsäure auftreten (II), die jedoch ebenfalls nicht gefaßt werden konnte.

$$NH_2.N(CH_2.COOH)_2 + 2H_2O \longrightarrow NH_3 \qquad \text{I}$$

$$+ HO.N.(CH_2.COOH)_2 \qquad \text{II}$$

Dazu bemerken Bailey und Read[5]), daß es ihnen gelang, statt der Hydroxylamin-di-essigsäure Glykokoll und die Nitrilotri-essigsäure oder Triglykolamidsäure III zu isolieren. Die Bildung dieser Stoffe wird durch folgende Gleichungen erklärt:

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] **62**, 99 (1900).
[2]) Darapsky, J. prakt. Chem. [2] **67**, 130 (1903).
[3]) Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3025 (1909).
[4]) J. prakt. Chem. [2] **83**, 256 (1911).
[5]) J. Amer. chem. Soc. **36**, 1750 (1914).

$$HON.(CH_2.COOH)_2 = (CH_2COOH).N{:}CH.COOH + H_2O$$

$$(CH_2COOH).N:CH.COOH + H_2O = H_2N.CH_2COOH + C(=O)(H)-COOH$$

und

$$H_2N.N(CH_2COOH)_2 + H_2O = H_2N.NH.CH_2COOH + CH(OH).COOH$$

$$2\,CH_2OH.COOH + NH_2.CH_2.COOH = 2\,H_2O + N{:}(CH_2COOH)_3 \quad \text{III}$$

Es wird also tatsächlich die zeitweilige Existenz einer Hydroxylaminverbindung angenommen.

Auch Franzen und Zimmermann[1]) scheinen Hydroxylaminverbindungen als Zwischenprodukte anzunehmen. Sie untersuchten die Darstellung quaternärer Hydrazine. Diese sind gegen Säuren sehr empfindlich. So entsteht z. B. aus dem Dibenzyl-diphenyl-hydrazin I Benzylanilin II, Anilin und Benzaldehyd.

$$(C_6H_5{-}CH_2)(C_6H_5)N{-}N(CH_2{-}C_6H_5)(C_6H_5) + H_2O \quad \text{I}$$

$$\longrightarrow (C_6H_5{-}CH_2)(C_6H_5)NH + (C_6H_5{-}CH_2)(C_6H_5)N.OH \quad \text{II}$$

II spaltet nun Wasser ab und das gebildete Benzylidenanilin (III) zerfällt in Benzaldehyd und Anilin.

$$(C_6H_5{-}CH_2)(C_6H_5)NOH \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5{-}CH{:}N.C_6H_5 \quad \text{III}$$

$$\xrightarrow{+H_2O} C_6H_5COH + C_6H_5{-}NH_2$$

In Übertragung dieser Reaktionsfolge könnte man auch bei dem Zerfall von Hydrazinosäuren eine Hydroxylaminsäure als Zwischenstufe annehmen, die dann unter Wasser und Kohlendioxydabspaltung weiter zerfiele. Dagegen kann man aber sagen:

Hydroxylaminsäure spalten nicht spontan Wasser und Kohlendioxyd ab. Die wenigen bekannten Hydroxylaminsäuren sind durchaus beständige Verbindungen. Im Gegensatz zu dieser Auffassung befinden sich allerdings Hantsch und Wild[2]). Sie ließen Hydroxylamin auf α-Halogenfettsäuren einwirken und erhielten dabei Oximidofettsäuren.

$$HOOC.CH{:}N.OH,$$

also keine Hydroxylaminosäuren. Beim Erhitzen trat tiefgehende Zersetzung unter Abspaltung von Blausäure ein. Die Annahme einer

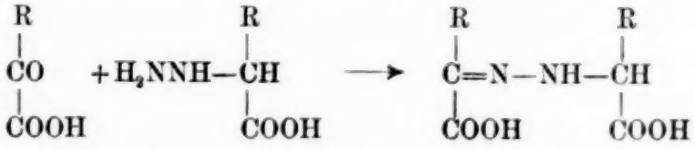
---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2566 (1906).

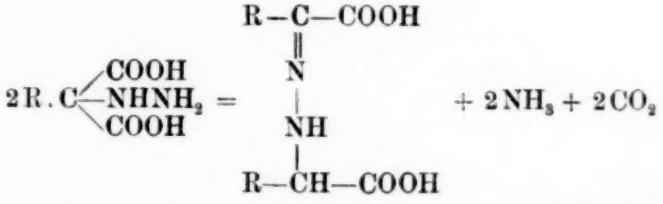
[2]) Liebigs Ann. Chem. **289**, 285 (1896).

Hydroxylaminzwischenstufe bietet also keine hinreichende Erklärung für den Zersetzungsmechanismus der α-Hydrazinomalonsäuren.

Eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus gelang erst, als sich herausstellte, daß beim Zerfall der α-Hydrazinomalonsäuren nicht das Azin, sondern ein um 2 Wasserstoffatome reicheres Zerfallsprodukt entsteht. Lediglich im Falle der Phenylmalonsäure entsteht mit Sicherheit das Azin. Der bis dahin als Azin angesprochene Körper ist das Kondensationsprodukt von 1 Mol. substituierter Brenztraubensäure mit 1 Mol. der entsprechenden Hydrazinsäure:



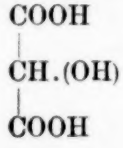
Die richtige Zersetzungsgleichung der substituierten α-Hydrazinomalonsäuren lautet demnach



Auch das Azin von Dietrich ist in Wirklichkeit das Kondensationsprodukt von i-Amylbrenztraubensäure mit α-Hydrazino-i-amylessigsäure, wie ich durch eine Synthese einwandfrei bewies. Wie kommt es nun zu der Bildung des Kondensationsproduktes?

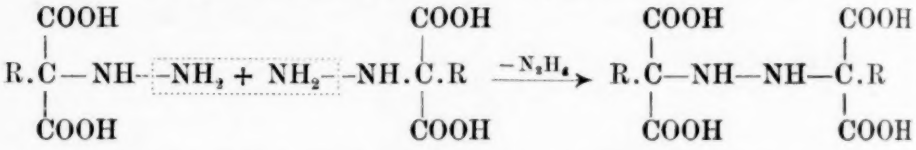
Man könnte annehmen, daß aus der Hydrazinosäure hydrolytisch Hydrazin abgespalten wird, wie das ja auch sonst wohl geschieht. Die entstandene α-Oxysäure wird nun durch Hydrazin zur Ketosäure oxydiert, diese kondensiert sich schließlich mit noch nicht zerfallener Hydrazinosäure zu obigem Kondensationsprodukt. Im Falle der Phenylmalonsäure geht der Zerfall so schnell vor sich, daß hier nur Ketosäure übrig bleibt, die dann mit Hydrazin zu dem letzten Azin kondensiert, das nicht nur durch seine Eigenschaften, sondern auch durch ein Vergleichspräparat sichergestellt wurde. In anderen Fällen läuft die Reaktion jedoch nicht über die angedeuteten Zwischenstufen. Wenn man Mandelsäure $C_6H_5.CH.(OH).COOH$ mit

Hydrazin erhitzt, erhält man Mandelsäurehydrazid $C_6H_5.CH.(OH).CONHNH_2$. Wenn man Tartronsäure



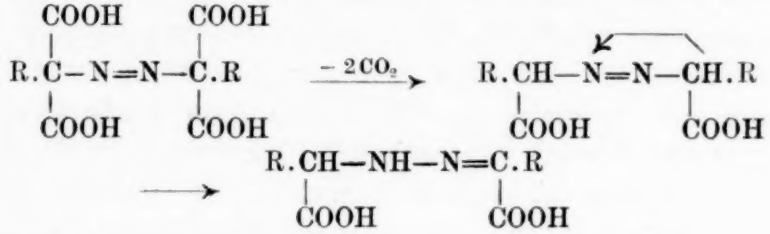
mit Hydrazin erhitzt, entsteht ebensowenig Ammoniak, dessen Entstehen man ja als Anzeichen stattgehabter Oxydation deuten kann. Dagegen entsteht aus Benzoin, $C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$, und Hydrazin Benzil, $C_6H_5CO.CO.C_6H_5$, und Ammoniak und weiter Benzilazin[1]).

Für alle die Fälle, in denen die Oxysäure gegen Hydrazin beständig ist, bleibt nur übrig anzunehmen, daß sich zunächst aus 2 Mol. Hydrazinosäure 1 Mol. Hydrazin abspaltet.



Dabei bleibt das wie und warum leider ungeklärt. Aber die Azinbildung aus Hydrazonen beim Versetzen mit Mineralsäuren, ferner die Bildung von Diphenylamin aus Anilin, sind ebenso ungeklärt. Vielleicht bieten hier die neueren Anschauungen, wie sie von B. Eistert in seinem Buche „Tautomerie und Mesomerie“ (Sammlung Ahrens) zusammengefaßt sind, neue Möglichkeit der Formulierung. Das abgespaltene Hydrazin oxydiert dann, vielfach schon in der Kälte die Hydrazomalonsäure zu Azomalonsäure. Hierüber werden Darapsky und seine Schüler später berichten.

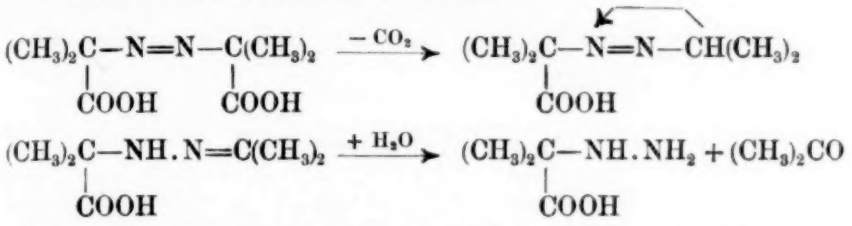
Die Azomalonsäure ist ebenfalls sehr unbeständig. Sie spaltet spontan CO_2 ab. An dem Rest findet dann eine Umlagerung unter Wanderung eines Wasserstoffatomes statt.



[1]) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, 47 (1933).

Dieser Körper ist das Kondensationsprodukt einer Hydrazinoessigsäure mit der zugehörigen Ketosäure.

Eine derartige Wanderung eines H-Atoms bei Azokörpern wurde erstmalig von Thiele und Heuser[1]) beobachtet. Wenn man das Kaliumsalz der Azo-i-buttersäure ansäuert, erhält man nicht die erwartete Säure, sondern α-Hydrazino-i-buttersäure und Aceton nach dem Schema:



Ganz ähnlich verläuft die Reaktion beim Azomethan[2]).

$$CH_3-N=N-CH_3$$

Bei der Behandlung mit verd. Säuren entsteht das Methylhydrazon des Formaldehyds.

$$CH_3.NH.N=CH_2$$

Dieser spaltet sich ab und man erhält Methylhydrazon.

Emil Fischer[3]) bestritt allerdings die Unbeständigkeit der Gruppe $-N:N.CH<$, indem er darauf hinwies, daß Azophenyl-äthyl $C_6H_5.N:N.CH_2CH_3$ und Acet-aldehyd-phenylhydrazon $C_6H_5.NH.N:CH.CH_3$ durchaus verschiedene Körper seien, obschon sie sich leicht ineinander umwandeln ließen.

Fischer übersieht bei seiner Kritik, daß bei seinem Beispiel der eine Rest aromatischer Natur ist.

Wenn man schließlich das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert, verliert die Ketosäure CO_2 und geht in den entsprechenden Aldehyd über. So findet auch die Reduktion von Sublimatlösung (S. 273) ihre Erklärung.

Wie in meinen Darlegungen gezeigt wurde, läßt sich die Fülle des experimentellen Materials nicht in ein einziges Schema pressen, aber es gelingt doch das Auftreten der verschiedenartigen Reaktionsprodukte zu erklären und durch analoge Beispiele zu sichern. Wenn sich trotz der aufgewandten

---

[1]) Liebigs Ann. Chem. **290**, 1 (1896).
[2]) Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2576 (1909).
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 793 (1896).

Mühe noch keine allgemein gültige Regel über die Existenzfähigkeit von α-Hydrazinosäuren aufstellen läßt, so bleibt doch die Hoffnung, durch weitere Forschung auch das restliche Dunkel zu klären.

Zum Schluß sei mir gestattet meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Darapsky für seine Anregungen und seine stete Hilfe sowie die dauernde Förderung und Unterstützung, die er dieser Arbeit zuteil werden ließ, auch hier auf das herzlichste zu danken.

Experimenteller Teil

Bromid der Brom-diäthylessigsäure, $(C_2H_5)_2CBr \cdot COBr$

60 g Diäthylessigsäure werden in einem Schliffkolben mit 5,5 g rotem Phosphor gemischt und durch den Rückflußkühler nach und nach 58 ccm Brom zugegeben. Wenn etwa die Hälfte des Broms zugetropft ist, wird auf dem Wasserbad erhitzt und weiter bromiert. Nachdem alles Brom verbraucht ist, erhitzt man bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung, läßt über Nacht stehen und gießt von den Schmieren in einen Claisenkolben ab. Das Bromid der Brom-diäthylessigsäure siedet bei 87° unter 15 mm Hg nach zweimaliger Fraktionierung. Es bildet eine klare, helle Flüssigkeit von stechendem Geruch. Spez. Gew.: 1,66. Die Brombestimmung erfolgte mit Natrium und Alkohol.

0,1669 g Subst.: 0,2445 g AgBr.

$C_6H_{10}OBr_2$ (257,8) Ber. Br 61,9 Gef. Br 62,2

Versuch, aus dem Bromid der α-Brom-diäthylessigsäure die α-Brom-diäthylessigsäure darzustellen

10 ccm des Säurebromids wurden mit 100 ccm destillierten Wassers 3 Tage stehen gelassen. Während dieser Zeit wurde öfters durchgeschüttelt. Dann wurde im Scheidetrichter getrennt, mit wenig geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und das Öl i. V. destilliert. Weitaus die größte Menge ging bei 90° und 17 mm Hg über, war also unverändertes Säurebromid. Nur ein geringer Anteil zeigte den in der Literatur für Brom-diäthylessigsäure angegebenen Siedepunkt von 130 bis 133° bei 18 mm Hg. Es gelang auf diese Weise nicht, zur α-Brom-diäthylessigsäure zu kommen. Das Säurebromid verträgt sogar kurzes Kochen mit Wasser, ohne sich nennenswert zu zersetzen. Bei längerem Kochen entsteht ein Öl, das sich in Soda löst, jedoch kein Brom mehr enthält.

Versuche zur Darstellung der α-Hydrazino-diäthylessigsäure

In eine Mischung von 5 g Hydrazinhydrat und 10 ccm Wasser wurden nach und nach 6 g Brom-diäthylessigsäure, die nach Rosenmund[1]) bereitet worden war, eingetropft. Es trat schwache Erwärmung ein. Die Mischung blieb über Nacht stehen. Am anderen Morgen wurde verd. Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion auf Kongopapier zugegeben. Dabei fiel ein Öl aus, das in Äther aufgenommen und mit Calciumchlorid getrocknet wurde. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieben Krystalle vom Schmp. 97°. Die Krystallmasse wurde in Ammoniak gelöst, über Schwefelsäure zum Trocknen gebracht und mit einer Lösung von Zinksulfat in Wasser versetzt. Es bildete sich ein Niederschlag. Das Filtrat wurde beim Erhitzen trübe und beim Wiedererkalten klar. Der Schmelzpunkt der Säure und die Eigenschaften des Zinksalzes lassen auf α-Oxy-diäthylessigsäure schließen. Als die Krystalle destilliert wurden, bildete sich α-Äthylcrotonsäure vom Siedepunkt 198—200°, wie auch die Literatur angibt[2]). Mit Kaliumpermanganat in Soda sowie mit Bromwasser trat sofortige Reaktion ein.

Eine Hydrazinosäure ließ sich aus dem Ansatz nicht isolieren.

Der oben beschriebene Versuch wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß schon nach 10 Minuten angesäuert wurde. Auch jetzt konnte nur die Oxysäure gewonnen werden. Das gesamte Hydrazin des Reaktionsgemisches wurde jedesmal als Sulfat zurückgewonnen und gewogen. Auch aus der Menge des Hydrazinsulfats geht hervor, daß keine Hydrazinosäure vorhanden war.

Nun wurden 3 g Hydrazinhydrat mit 10 g Alkohol gemischt und 3 g Brom-diäthylessigsäure zugetropft. Es trat Erwärmung ein. Nach eintägigem Stehen wurde mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel dabei ein Öl aus, das ebenfalls als α-Oxy-diäthylessigsäure erkannt wurde. Nach Abtrennung des Öls wurde mit konz. Salzsäure in abs. Alkohol versetzt. Es gelang so, das gesamte Hydrazin des Ansatzes als Bichlorhydrat zu gewinnen.

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4472 (1909).

[2]) Beilstein, IV. Aufl., Bd. **II**, S. 440.

Versuch zur Darstellung des Äthylesters der α-Hydrazino-diäthylessigsäure

Aus dem Bromid der Brom-diäthylessigsäure wurde nach den Angaben von Rassow und Bauer[1]) der Äthylester dargestellt, dessen Eigenschaften mit den in der Literatur angegebenen übereinstimmen. Der Ester hat einen intensiv unangenehmen Geruch.

10 g des Esters wurden unter starker Kühlung zu einer Mischung von 4,5 g Hydrazinhydrat und 20 ccm abs. Alkohol gegeben und mehrere Tage sich selbst überlassen. Vom abgeschiedenen Hydrazinbromid wird abgesaugt und das Filtrat im Vakuumexsiccator eingedunstet. Es hinterbleibt ein stickstofffreies Öl, das in keiner Beziehung Eigenschaften eines Hydrazinosäureesters zeigt. In einem neuen Ansatz wurde vor dem Eindunsten alkoholische Salzsäure zugegeben, vom Hydrazinsalz abgesaugt und erst jetzt eingedunstet. Auch hierbei erhält man keine Krystalle, sondern ein Öl, aus dem sich mit Benzaldehyd keine Benzalverbindung einer Hydrazinosäure isolieren läßt.

Sekundäres Hydrazid der α-Oxy-diäthylessigsäure, $(C_2H_5)_2C(OH).CO.NH.NH.CO.C(OH)(C_2H_5)_2$

4 ccm Hydrazinhydrat werden mit 10 ccm Wasser gemischt. In diese Mischung tropft man 4 ccm Brom-diäthylessigsäurebromid. Man schüttelt häufig um und läßt etwa 3 Tage stehen. Die ölige Masse wird allmählich fest und läßt sich zerdrücken. Ausbeute: 3,2 g. Aus 96%-igem Alkohol erhält man Krystalle vom Schmp. 221° u. Zers.

55,0 mg Subst.: 111,4 mg CO_2, 45,8 mg H_2O. — 66,0 mg Subst.: 6,30 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{12}H_{24}O_4N_2$ (260,2)	Ber. C 55,3	H 9,31	N 10,7
	Gef. „ 55,2	„ 9,29	„ 11,0

Sekundäres Hydrazid der α-Brom-diäthylessigsäure, $(C_2H_5)_2CBr.CO.NH.NH.CBr(C_2H_5)_2$

Im Filtrat vom sekundären Oxyhydrazid ist noch Substanz gelöst. Wenn man mit Wasser versetzt, fällt ein Öl aus, das nach einigem Stehen und Reiben fest wird. Aus Äther umkrystallisiert schmelzen die Krystalle bei 58—59°. Sie stellen das sekundäre Hydrazid der gebromten Diäthylessigsäure dar.

22,9 mg Subst.: 1,46 ccm N (18°, 761 mm). — 93,8 mg Subst.: 90,0 mg AgBr (mit Alkohol und Natrium).

$C_{12}H_{22}O_2N_2Br_2$ (386,0) Ber. N 7,26 Br 41,4 Gef. N 7,48 Br 41,4

[1]) J. prakt. Chem. [2] **80**, 265 (1909).

Versuch zur Bildung eines Hydrazinosäurehydrazids

4 ccm wasserfreies Hydrazin wurden zu 20 ccm abs. Äther gegeben und mechanisch gerührt. Dazu tropften 5 ccm α-Brom-diäthylessigsäurebromid. Das Reaktionsgefäß wurde mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Es entstanden etwa 7,2 g Krystalle, die abfiltriert wurden. Nach Schmelzpunkt und Eigenschaften handelte es sich um Hydrazinbromid. Der Äther dunstete bei Zimmertemperatur ab. Das zurückbleibende Öl begann ein Gas abzuspalten. Nach und nach wurde es fest. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Säure. In heißer Natronlauge war er löslich. Wegen seiner nicht krystallinen Eigenschaften und wegen der Unmöglichkeit, stimmende Analysenzahlen zu erhalten, wurde die Untersuchung aufgegeben.

Nitril der α-Semicarbazido-diäthylessigsäure,

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(CN).NH.NH.CONH_2$$

Aus 120 g Semicarbazidchlorhydrat und 86 g Diäthylketon wurde das Semicarbazon des Diäthylketons bereitet[1]). Dieses wurde analog der Vorschrift Thieles und seiner Mitarbeiter[2]) mit wasserfreier Blausäure übergossen, so daß alles damit bedeckt war. Zunächst trat Lösung ein, nach einem Tag begann die Krystallabscheidung. Nach etwa 3 Tagen wurde von den Krystallen abgegossen und in der Flüssigkeit neues Semicarbazon gelöst. Diese Operation läßt sich mehrmals wiederholen bis etwa die Hälfte der Blausäure verbraucht ist. Die erhaltenen Krystalle und die zuletzt übrigbleibende Lösung werden im Vakuum über Natronkalk von Blausäure befreit und aus Methylalkohol umkrystallisiert, Schmp. 124—125°. Das Nitril ist leicht löslich in konz. Säuren, kommt jedoch beim alkalisch machen nicht wieder, schwer löslich in heißem Wasser, woraus es allmählich auskrystallisiert.

18,1 mg Subst.: 32,8 mg CO_2, 17,1 mg H_2O. — 20,0 mg Subst.: 5,64 ccm N_2 (20°, 758 mm).

$C_7H_{14}ON_4$ (170,1)	Ber.	C 49,4	H 8,3	N 32,9
	Gef.	„ 49,4	„ 8,5	„ 32,7

Versuche zur Verseifung des Nitrils

Das Nitril wurde analog der Vorschrift von Thiele[2]) mit der 8-fachen Menge rauchender Salzsäure übergossen und nach 2 Tagen

[1]) Beilstein, IV. Aufl., Bd. **III**, S. 103.
[2]) Liebigs Ann. Chem. **283**, 33 (1894); **290**, 17 (1896).

1/3 des Volumens Wasser zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit Natriumacetat neutralisiert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Dabei entstand nur Benzalsemicarbazid vom Schmp. 215—230°, wie auch Curtius und Mitarbeiter[1]) angegeben, desgleichen Thiele[2]).

19,5 mg Subst.: 4,32 ccm N_2 (21°, 755 mm).

$C_8H_9ON_3$ (163,07) Ber. N 25,7 Gef. N 25,4

Eine weitere Menge Nitril wurde nun mit 40%iger Flußsäure in einer Platinschale übergossen, nach 2 Tagen wurde die entsprechende Menge Calciumchlorid zugesetzt und nach kurzem Erwärmen filtriert. Eine verdünnte und zur Abstumpfung der Säure mit Natriumacetat versetzte Probe gab beim Schütteln mit Benzaldehyd wieder nur Benzalsemicarbazid.

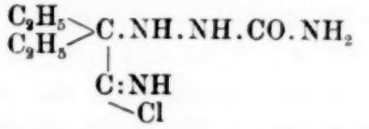
Eine andere Probe wurde mit verd. Salzsäure gekocht. Auch bei diesem Versuch entstand nur Benzalsemicarbazid. Ebenso negativ war die Verseifung mit 48%iger Bromwasserstoffsäure, konz. und verd. Schwefelsäure, konz. und verd. Ameisensäure, konz. und verd. Essigsäure, Essigsäure und festem Ammonchlorid, Essigsäure und Ammonbromid. Bei allen Versuchen war deutlich der Geruch von Blausäure wahrnehmbar.

Nachdem die Versuche zur sauren Verseifung des Nitril fehlgeschlagen waren, wurde die Verseifung mit Alkali versucht. 50%ige Natronlauge und auch Kalilauge waren in der Kälte ohne Einfluß, desgleichen 25%iges und 12,5%iges Alkali. Beim Kochen mit den starken Laugen entstand Hydrazin, das mit Benzaldehyd nachgewiesen wurde. Das Nitril blieb in den starken Laugen ungelöst. Bei Zugabe von wenig Alkohol trat Lösung ein, ebenso in alkoholischem Ammoniak. Aus den Ansätzen ließ sich aber stets nur Benzalsemicarbazid isolieren. Ebenso negativ verlief die Verseifung mit Natriumäthylat und 1 Mol Wasser nach Claisen[3]). Auch die Verseifung mit Lauge verschiedener Konzentration und Wasserstoffsuperoxyd verlief negativ. Es gelang höchstens Benzalsemicarbazid zu isolieren. Eine Mischung von Nitril, 50%iger Natronlauge und etwas Perhydrol erhitzte sich von selbst, nach dem Erkalten und Verdünnen schwamm ein Öl oben auf. Aus der angesäuerten wäßrigen Schicht läßt sich Benzalsemicarbazid isolieren. In anderen Ansätzen war alles Hydrazin oxydiert worden, wie ja bei der Behandlung mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd zu erwarten war. Es wurde auch versucht, das Nitril mit einer Mischung von 1 ccm Perhydrol und 3 ccm konz. Schwefelsäure zu verseifen. Dabei trat aber explosionsartige Zersetzung ein. Bei Anwendung von etwas verd. Schwefelsäure schied sich ein Öl ab, das sich nicht in Säure löste und auch keinerlei Benzalverbindung gab. 10 g Nitril wurden mit 60 ccm

[1]) Beilstein, IV. Aufl., Bd. VII, S. 229.
[2]) Thiele, Liebigs Ann. Chem. 270, 34 (1892).
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 703 (1905).

rauchender Salzsäure und 100 ccm trockenem Äther versetzt. Nach einigem Schütteln ging alles in Lösung. Nach ein paar Tagen schieden sich feine Nadeln ab, die sich als das Chlorhydrat des Semicarbazids identifizieren ließen. Schmp. und Mischschmp. 173°. Ebenso zeigte die aus den Nadeln dargestellte Benzalverbindung den richtigen Schmelzpunkt. Das Filtrat von den Nadeln wurde im Vakuum eingedunstet. Dabei bildete sich eine schmierige Krystallmasse, die sich zum Teil in Wasser löste. Die nunmehr festen Krystalle schmolzen bei 120° und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 124°. Es handelt sich nach dem Schmelzpunkt und dem Mischschmelzpunkt um das Ausgangsmaterial.

Imidchlorid der Semicarbazido-diäthylessigsäure,



10 g Cyanhydrin, 15 ccm abs. Alkohol, 20 ccm gesättigte, absolute alkoholische Salzsäure wurden zusammengegeben und in einer Pulverflasche mit eingeschliffenem Stopfen sich selbst überlassen. Nach $^1/_4$ Stunde war alles krystallin erstarrt. Nach 3 Stunden wurde scharf abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Natriumhydroxyd getrocknet. Die Substanz stellt ein weißes, trockenes Pulver dar, das nicht hygroskopisch ist. In Alkohol und Methanol war es leicht löslich, quoll in Wasser auf, löste sich darin beim Erwärmen. Die Substanz enthält Chlor, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung, bildet keine Benzal- oder Oxybenzalverbindung und schmilzt bei 110°. Mit verd. Natronlauge tritt Lösung ein, nach ein paar Minuten fällt ein Körper aus, der als das Semicarbazon des Diäthylketons Schmp. 138° identifiziert wurde.

23,1 mg Subst.: 5,24 ccm N_2 (22°, 751 mm). — 99,7 mg Subst. verbrauchten 4,75 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_7H_{15}ON_4Cl$ (206,6) Ber. N 27.1 Cl 17,2 Gef. N 25,9 Cl 16,8

Versuch zur Darstellung des Iminoäthers

Nach einer genauen Angabe von Slotta und Haberland[1]) wurde das Nitril in wenig Alkohol gelöst und mit trockenem Äther versetzt. Unter Eiskühlung wurde dann Salzsäuregas eingeleitet. Es bildet sich

[1]) J. prakt. Chem. [2] **139**, 216 (1934).

auch nach 12-stündigem Stehen nur das Imidchlorid. Beim Behandeln mit Wasser quillt der Körper, löst sich dann für einen Augenblick, um sofort wieder auszufallen. Dabei tritt eine chemische Veränderung ein. Die Krystalle wurden abgesaugt und gewaschen; es handelt sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt um das Nitril (Schmp. 124°). Das Imidchlorid der Semicarbazido-diäthylessigsäure läßt sich also nicht in den Iminoäther überführen. Treibt man das Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure weiter, so spaltet sich Semicarbazid ab, das mit Benzaldehyd nachgewiesen wurde. Die Mischung riecht nach Blausäure und beim Waschen mit mehr Wasser schwimmen Tropfen Diäthylketon oben.

Sulfoperamidsäure, $SO_2{<}^{OH}_{ONH_2}$ [1]

30 ccm Chlorsulfonsäure läßt man aus trockner Pipette zu 7 g NH_2OH, HCl laufen. Man erwärmt kurze Zeit auf 100°, dann fällt die Sulfoperamidsäure aus. Die Mischung läßt man im Exsiccator erkalten, trägt dann in eiskalten trocknen Äther ein, verreibt ordentlich und nutscht ab. Nach dem Waschen mit Äther ist das Präparat zur Weiterverarbeitung genügend rein. [Haltbar über Phosphorpentoxyd.]

Darstellung der α-Hydrazino-phenylessigsäure aus α-Amino-phenylessigsäure und Sulfoperamidsäure,

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle NH.NH_2}{\underset{|}{CH}}.COOH$$

Aus α-Brom-phenylessigsäure [2] und konz. Ammoniak wurde nach Stöckenius [3] α-Amino-phenylessigsäure dargestellt. Diese hatte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 256°. 10 MM wurden mit 20 MM 2 n-Natronlauge zum Sieden erhitzt und 10 MM Sulfoperamidsäure zugegeben. Nach dem Aufkochen wurde abgekühlt und mit verd. Salzsäure kongosauer gemacht. Mit Benzaldehyd ließ sich nun ohne weiteres die Benzalverbindung der α-Hydrazino-phenylessigsäure gewinnen, die in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit den Angaben der Literatur [4] übereinstimmte.

---

[1] Sommer u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **147**, 143 u. 150 (1925). Sommer nahm $NH_2OH.H_2SO_4$.

[2] J. prakt. Chem. [2] **96**, 285 (1917).

[3] Beilstein, 4. Aufl., Bd. **XIV**, S. 460.

[4] J. prakt. Chem. [2] 96, 286 (1917).

α-Amino-diäthylessigsäure, $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>CH.COOH$ (NH$_2$)

Nach Rosenmund[1]) werden 7,6 g Cyankalium und 6,4 g Ammonchlorid in 40 ccm Wasser gelöst und die Lösung von 10 g Diäthylketon in 3,5 g Methanol zugegeben. Dann wurde 6 Stunden auf 50—60° erhitzt, mit dem halben Volumen an rauchender Salzsäure versetzt und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach 24 Stunden wurde mit Wasser verdünnt und 2 Stunden gekocht und darauf i. V. zur Trockne eingedampft. Aus dem Salzgemenge wurde die Aminosäure in bekannter Weise isoliert.

Schneller zum Ziele führt die folgende Methode: (a. a. O.) 10 g Diäthylessigsäure werden bromiert und unter Kühlung in methylalkoholisches Ammoniak eingetragen. Nach 8 Tagen dampft man stark ein, kocht mit Bleioxyd das Ammoniak weg und fällt aus der filtrierten Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff. Nach gehörigem Einengen versetzt man mit dem doppelten Volumen Alkohol und erhält hinreichend reine α-Amino-diäthylessigsäure vom Schmp. 309° (in geschlossener Capillare).

Versuche zur Darstellung α-Hydrazino-diäthylessigsäure mittels Sulfoperamidsäure

1. α-Amino-diäthylessigsäure wurde in verd. Natronlauge gelöst und die äquivalente Menge Sulfoperamidsäure, die in wenig Eiswasser gelöst war, zugegeben. Die Mischung blieb einige Zeit stehen und wurde dann kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Ansäuern ließ sich mit Benzaldehyd keine α-Hydrazino-diäthylessigsäure als Benzalverbindung fassen.

2. Äquivalente Mengen Amino-diäthylessigsäure und Sulfoperamidsäure wurden in Eiswasser suspendiert bzw. gelöst zusammengegeben. Auch aus diesem Ansatz ließ sich keine Hydrazinosäure isolieren.

3. Äquivalente Mengen Amino-diäthylessigsäure und Sulfoperamidsäure wurden unter Zusatz von viel starker Natronlauge in der Kälte zusammengebracht. Es trat starkes Schäumen ein und Selbsterwärmung auf 40°. Es ließ sich jedoch weder Hydrazinosäure noch die Benzalverbindung davon isolieren. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches nach 12 Stunden war starke Ammoniakentwicklung zu bemerken. Offenbar handelt es sich bei dem Aufschäumen um Selbstzersetzung der Sulfoperamidsäure mit konz. Alkali. Bei einem weiteren Ansatz wurde zu einer heißen alkalischen Lösung von Amino-diäthylessigsäure in wenig Wasser gelöste Sulfoperamidsäure gegeben, kurz zum Kochen gebracht, und dann aufgearbeitet. Es ließ sich auch hier weder die Hydrazinosäure noch deren Benzal- oder Oxybenzalverbindung fassen.

[1]) Ber. dtsch. Chem. Ges. **42**, 4473 (1909).

Äthylbutylessigsäure[1]) (α-Äthylcapronsäure),

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!CH.COOH$$

Die Äthylbutylessigsäure wurde nach der Vorschrift von Raper[2]) dargestellt, doch wurden einige Änderungen getroffen, um die Ausbeute zu erhöhen. Man löst 1,7 g Natrium in 20 ccm abs. Alkohol und läßt in diese Lösung langsam 28 g Äthylmalonessigsäureester [vgl. hierzu die Arbeiten von Leuchs[3]] laufen. Dann läßt man 13,5 g Butyljodid zutropfen und kocht 6 Stunden auf dem Wasserbad. Das ausgefallene Natriumjodid wird abgesaugt und mit heißem Alkohol ausgewaschen. Das vereinigte Filtrat wird am besten unter vermindertem Druck eingeengt. Zum Rückstand gibt man Wasser und Chlorcalciumlösung und extrahiert mit Äther. Die Ätherlösung wird nach dem Trocknen destilliert. Man erhält 14 g Äthylbutylmalonsäureester[4]) vom Sdp. 235—245°, den man mit der nötigen Menge 50%-iger Kalilauge verseift. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure erhält man ein Öl, das mit Äther extrahiert wird. Die Lösung wird getrocknet und sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen krystallisiert die Äthylbutylmalonsäure in Nadeln aus, die aus Wasser umkrystallisiert den Schmp. 116° zeigen. Beim Erhitzen auf 165° spaltet sie Kohlensäure ab und geht in die Äthylbutylessigsäure vom Sdp. 225° über.

Bromid der α-Bromäthylbutylessigsäure,

$$(C_2H_5).(C_4H_9).CBr.COBr$$

37 g der Äthylbutylessigsäure wurden mit 2,7 g rotem Phosphor gemischt und durch den Rückflußkühler 26 ccm Brom zugetropft. Nachdem etwa die Hälfte Brom zugegeben war, wurde auf dem Wasserbad erhitzt und weiter bromiert. Nach Beendigung der Bromierung wurde noch bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann i. V. destilliert. Nach 2-maliger Destillation

---

[1]) Beilstein, IV. Aufl., Bd. II, S. 349, 712.

[2]) J. chem. Soc., London 91, 1837 (1907); C. 1908, I, 22.

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1507 (1911).

[4]) Eine weitere Steigerung der Ausbeute erzielt man, wenn man zuerst den Butylmalonester darstellt und diesen dann mit Äthylbromid umsetzt.

siedete das α-Bromäthylbutylessigsäurebromid bei 143° unter 51 mm Hg. Die Ausbeute betrug 25 g.

0,4948 g Subst.: 0,6522 g AgBr (mit Alkohol und Natrium bestimmt).

$C_8H_{14}OBr$ (286,0) Ber. Br 55,9 Gef. Br 56,1

Versuch zur Darstellung der α-Bromäthylbutylessigsäure

Das Säurebromid ist gegen kaltes und warmes Wasser sehr beständig. 10 g des Bromids wurden zu einer Aufschlämmung von 5 g Calciumcarbonat in 20 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch blieb 8 Tage unter häufigem Schütteln stehen. Nun wurde der Rest des Calciumcarbonats mit verd. Salzsäure gelöst, im Scheidetrichter getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und i. V. destilliert. Siedepunkt bei 14 mm Hg 135—145°. Die Brombestimmung erfolgte wieder nach Kochen mit Natrium in Alkohol.

110,4 mg verbrauchten 1,1 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung. Das entspricht einem Gehalt von 0,79% Brom. Das Brom war also bis auf eine Verunreinigung entfernt.

Versuch zur Darstellung der α-Bromäthylcapronsäure

8 g Äthylcapronsäure wurden mit 3 ccm Brom in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 5 Stunden auf 135° erhitzt. Bei Öffnen des Rohres zeigte sich ein ziemlicher Druck. Der Rohrinhalt wurde i. V. destilliert. Die erste Fraktion ging über bei 18 mm Hg zwischen 105—115°, die zweite zwischen 117—127° und die dritte zwischen 127—140°. Die beiden ersten Fraktionen waren bromfrei. Die dritte enthielt 16,8% Brom anstatt 35,8 (bestimmt durch Abspaltung des Broms mit Natrium in Alkohol und Titration nach Volhard). Bei der gewählten Temperatur und der Versuchsdauer von 5 Stunden war also die Bromierung nur unvollkommen. Infolge Mangels an Material mußte der Versuch aufgegeben werden.

Die dritte Fraktion reagierte mit Hydrazin in Alkohol. Es fiel Hydrazinbromid ölig aus, das alsdann krystallin erstarrte. Aus dem Gemisch ließ sich jedoch weder eine Hydrazinosäure noch deren Benzalverbindung isolieren.

α-Bromäthylbutylessigsäureäthylester, $(C_2H_5).(C_4H_9).CBr.COOC_2H_5$

15 ccm abs. Alkohol wurden mit 5 ccm α-Bromäthylessigsäurebromid versetzt. Es trat sofort Umsatz ein. Am anderen Tag wurde mit Wasser versetzt, im Scheidetrichter getrennt und das Wasser ausgeäthert. Ätherlösung und Ester wurden vereinigt und getrocknet. Der α-Bromäthylbutylessigsäureäthyl-

ester siedete bei 114° unter 20 mm Hg. Brombestimmung nach Zerlegung mit Natrium in Alkohol.

0,2067 g Subst. verbrauchten 8,1 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{10}H_{19}O_2Br$ (251,1) Ber. Br 31,8 Gef. Br 31,3

Mit Hydrazin in Alkohol tritt Reaktion ein. Das Gemisch bleibt einen Tag stehen, alsdann wird alkoholische Salzsäure zugesetzt und das Krystallgemisch aus Hydrazinchlorid und -bromid abfiltriert. Das Filtrat wird eingedunstet und man erhält ein enorm stinkendes, stickstofffreies Öl.

Versuche zur Darstellung der α-Hydrazinoäthylmalonsäure

5 ccm Hydrazinhydrat wurden in 10 ccm abs. Äthylalkohol gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 5 g Bromäthylmalonsäure, deren Darstellung nach Conrad und Brückner erfolgte[1]), in 10 ccm abs. Alkohol gemischt. Es trat starke Erwärmung auf und nach wenigen Minuten schied sich ein Öl ab. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit einer Kältemischung stark gekühlt. Das Öl wurde dabei krystallin. Der überstehende Alkohol wurde abgegossen und i. V. eingedunstet. Der Krystallbrei wurde mit wenig Wasser aufgenommen und vorsichtig mit verd. Salzsäure angesäuert. Es fiel auch nach längerem Stehen nichts aus. Die Lösung wurde verdünnt und nun bis zur Erschöpfung mit Benzaldehyd geschüttelt. Der Niederschlag ist reines Benzalazin. Das Filtrat enthält α-Oxy-propandicarbonsäure. Zum Nachweis wurde die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz wurde nach einigem Stehen krystallin. Die mit Schwefelsäure vom Blei befreite und i. V. eingeengte Lösung gab wenige Krystalle von einem unscharfen Schmelzpunkt von 65—70°, wie auch Brunner fand[2]). Die alkoholische Lösung hinterließ i. V. eine geringe Menge eines weißen Salzes, aus dem jedoch keine Hydrazinoäthylmalonsäure isoliert werden konnte.

Bei einem weiteren Versuch wurden die alkoholischen Lösungen des Hydrazins und der Bromäthylmalonsäure auf −15° gekühlt und

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3005 (1891).
[2]) Mh. Chem. **14**, 128 (1893).

nun vorsichtig zusammengegeben. Die Temperatur stieg nicht über 0°. Beim Stehen in der Kältemischung fiel wieder zuerst ein Öl aus, das nach einigem Schütteln fest wurde. Dieses Reaktionsgemisch blieb 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Bei der üblichen Aufarbeitung konnte keine Hydrazinosäure isoliert werden. Anschließend wurden die Komponenten in wäßriger Lösung zusammengebracht, und zwar wiederum einmal bei Zimmertemperatur; die Erwärmung war ziemlich beträchtlich, bis 40°; das andere Mal nach vorhergehender stärkerer Kühlung. Das Ergebnis in allen Versuchen war negativ. Bei weiteren Versuchen wurden die Reaktionsgemische (d. h. entweder die alkoholischen oder wäßrigen Lösungen) gekocht. Auch jetzt war keine Hydrazinosäure zu isolieren, auch nicht mit Benzaldehyd oder Salicylaldehyd. Beim nächsten Versuch wurde das Hydrazinhydrat durch eine Lösung von Hydrazinsulfat und Soda ersetzt, doch auch diese Abänderung hatte keinen Erfolg.

Da sich Methylalkohol nach den Erfahrungen im Kölner Institut reaktionsverzögernd erwies, wurde der nächste Versuch unter Verwendung von Methylalkohol gemacht. Zu einer tief gekühlten Lösung von 1 ccm Hydrazinhydrat in 10 ccm abs. Methanol wurde die ebenfalls in Kältemischung gekühlte Lösung von 1 g α-Bromäthylmalonsäure in 10 ccm Methanol gegeben. Nachdem das Gemisch 3 Stunden in Eis gestanden hatte, wurde es 3 Wochen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei diesem Ansatz schied sich das sonst sofort auftretende Öl erst am anderen Morgen ab. Wie eine Untersuchung ergab, handelt es sich bei dem Öl fast nur um Hydrazinbromid. Der Ansatz wurde auch hier wieder so aufgearbeitet, daß das Öl und die überstehende alkoholische Lösung gesondert untersucht wurden. Das Öl wurde in wenig Wasser vollkommen gelöst und vorsichtig angesäuert. Es fiel nichts aus. Da es möglich war, daß die Hydrazinoäthylmalonsäure wasserlöslich ist, wurde in allen Fällen die Benzal- oder -Oxybenzalverbindung darzustellen versucht. Von einer Hydrazinosäure oder ihrer Benzal- oder -Oxybenzalverbindung war auch hier nichts zu finden.

Die methylalkoholische Lösung hinterließ beim Eindunsten im Vakuum weiße Krystalle, die nicht das Aussehen von Hydrazinbromid hatten. Nach kurzem Stehen im Vakuum begannen sie aufzuschäumen und zu zerfließen. Eine Hydrazinosäure konnte jedoch nicht isoliert werden.

Einwirkung von Hydrazin auf Brom-äthylmalonsäure in abs. Methylalkohol

Zu einer Lösung von 2,5 ccm wasserfreiem Hydrazin in 15 ccm abs. Methylalkohol ließ man 3 g α-Brom-äthylmalonsäure in 30 ccm abs. Methylalkohol langsam zutropfen, so daß die Temperatur nicht über 25° stieg. Nach mehreren Tagen hatte sich am Boden des Reaktionsgefäßes ein zähes Öl abgeschieden, das von der überstehenden alkoholischen Lösung durch Abgießen getrennt wurde. Das Öl war

spielend in Wasser löslich und ließ auch bei vorsichtigem Ansäuern nichts ausfallen. Eine Probe wurde mit Benzaldeyd bis zur Erschöpfung geschüttelt. Es wurde nur Benzalazin gewonnen. Der Rest wurde mit mäßig verd. Schwefelsäure versetzt. Es schied sich sogleich Hydrazinsulfat ab. Demnach handelte es sich um Hydrazinbromid.

Die abgegossene alkoholische Lösung wurde im Vakuumexsiccator zur Trockne eingedunstet. Dabei schieden sich Krystalle ab. Eine Probe wurde in wenig Wasser gelöst und vorsichtig mit Salzsäure versetzt. Da es den Anschein hatte, als ob eine amphotere Substanz vorhanden sei, wurde zur Hauptmenge wieder Methylalkohol und ein paar Kubikzentimeter methylalkoholische Salzsäure gegeben. Dabei fiel ein Salz aus. Nach kurzem Aufkochen wurde abfiltriert. Das Salz bestand aus einem Gemisch von Hydrazinchlorid und Ammonchlorid! Die alkoholische Lösung wurde i. V. eingedunstet. Es hinterblieb eine Schmiere, aus der sich mit Alkohol und Äther nochmals Ammonchlorid isolieren ließ. Das vom Alkohol und Äther durch Abdunsten befreite Öl zeigte keinerlei amphotere Eigenschaften, löste sich dagegen teilweise in Sodalösung.

Einwirkung von Hydrazin auf Brom-äthylmalonsäure-diäthylester

Zu 2 ccm Hydrazinhydrat, das in 20 ccm abs. Äthylalkohol gelöst war und in einer Kältemischung stand, wurde eine Lösung von 5,34 g Brom-äthylmalonsäure-diäthylester in 20 ccm abs. Alkohol zutropfen gelassen. Der gebromte Ester war in Übereinstimmung mit den Angaben von Ruhemann[1]) gewonnen worden. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich und wurde allmählich trübe. Ein dunkles Öl fiel aus. Zur Aufarbeitung wurde zunächst wieder tief gekühlt und vorsichtig mit 5 ccm äthylalkoholischer Salzsäure versetzt. Von dem sich sofort krystallin abscheidenden Salzen wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung i. V. eingedunstet. Aus dem schmierigen Rückstand ließ sich weder salzsaurer Hydranzinosäureester noch dessen Benzalverbindung gewinnen. Die Lösungen und der Rückstand zeichnen sich durch einen unangenehmen Gestank aus. Die Salze sind ein Gemisch von Hydrazinchlorid und Ammonchlorid.

n-Brombutan, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.Br$

220 g n-Butylalkohol werden mit 31 g trocknem roten Phosphor gemischt und 85 ccm Brom zutropfen gelassen. Wenn das Gemisch zu heiß wird, taucht man den Kolben in kaltes Wasser. Nach beendigtem Zulauf hält man das Reaktionsgemisch noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade heiß, läßt abkühlen und gießt in etwa 1 Liter Wasser. Man trennt im

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2357 (1893).

Scheidetrichter, trocknet das Brombutan mit $CaCl_2$ und destilliert mit einem gut wirkenden Kühler. $Sdp._{750}$ 100—101°.

n-Butylmalonsäurediäthylester [1]), $C_4H_9.CH.(COOC_2H_5)_2$

n-Butylmalonsäureester wurde in der üblichen Weise aus Butylbromid und Natriummalonester gewonnen. Zur Verbesserung der Ausbeute wurde nach den Angaben von Leuchs [2]) die doppelte Menge Malonsäurediäthylester angewandt. Tatsächlich wurde so die Bildung von Dibutylmalonester fast vollständig unterdrückt. Der Siedepunkt lag bei 133—136° bei 20 mm [3]).

n-Butylmalonsäure, $C_4H_9.CH.(COOH)_2$

wurde durch Verseifung des Esters gewonnen. Da substituierte Malonsäuren nur schwer verseift werden, muß man um die Zeit abzukürzen einen Kniff anwenden. Die berechnete Menge 60% KOH wird noch ziemlich warm zum Butylmalonester gegossen, der sich in einem sehr großen Kolben befindet. Das Gemisch erstarrt in wenigen Sekunden und verflüssigt sich dann allmählich. Wenn man ganz genau zusieht, kann man den Augenblick abpassen, in dem die Reaktion mit größter Heftigkeit einsetzt. In diesem Moment taucht man den Kolben bis an den Hals in einen größeren Topf mit kaltem Wasser. Trotz der Heftigkeit der Reaktion wird auf diese Weise nichts umhergeschleudert. Ganz kurzes Kochen genügt nun, um die Verseifung zu vollenden. Was unverseift blieb, ist nur dialkylierter Malonester, den man zweckmäßig mit etwas Äther entfernt. Um die freie Säure zu gewinnen, muß man kräftig ansäuern, da sonst trotz kongosaurer Reaktion nur das saure Kaliumsalz ausfällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser hatte die Säure den Schmp. 100° [4]).

α-Brom-n-Butylmalonsäure, $C_4H_9.C.Br.(COOH)_2$

20 g Butylmalonsäure wurden in 50 ccm Äther gelöst und 7 ccm Brom aus einer Bürette bei Sonnenlicht zutropfen gelassen. Die ersten Tropfen werden erst nach einigem Schütteln

[1]) Vgl. dazu auch Org. Synth. 4, S. 11.
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1507 (1911).
[3]) Beilstein, 4. Aufl., Erg.-Bd. II, S. 282.
[4]) Vgl. dazu Beilstein, 4. Aufl., Bd. II, S. 673.

und evtl. Erwärmen verbraucht. Wenn die Reaktion aber eingesetzt hat, kann man das Brom rasch zulaufen lassen. Äther und Bromwasserstoff werden i. V. bei 50° entfernt und der Sirup noch warm in eine flache Schale gegossen. Manchmal bald, manchmal erst nach Wochen beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator über feuchtem Ätzkali tritt Krystallisation ein.

Brombestimmung mit Na und Alkohol:

143,0 mg Subst. verbrauchten 5,5 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_7H_{11}O_4$ (239,0) Ber. Br 33,4 Gef. Br 30,7

Einwirkung von Hydrazin auf Brom-Butylmalonsäure

4 g Hydrazinhydrat wurden in 25 ccm abs. Alkohol gelöst und eine Lösung von 5 g α-Brom-butylmalonsäure in 20 ccm abs. Alkohol zugetropft. Die Mischung beginnt sich zu erwärmen, jedoch wurde durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser eine Erwärmung über 20° vermieden. Nach 1-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich ein Öl abgeschieden, das in einer Kältemischung erstarrte. Der überstehende Alkohol wurde abgegossen und im Vakuumexsiccator verdampft. Die Flüssigkeit begann bald stark zu schäumen. Es hinterblieb eine Schmiere, die in wenig Wasser gelöst wurde. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure fiel ein Öl aus, das im Überschuß der Salzsäure unlöslich war, also keine Hydrazinsäure sein konnte. Mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd ließ sich keine Benzalverbindung fassen.

Das oben erwähnte, in der Kältemischung fest gewordene Öl, löste sich spielend in wenig Wasser.

Es bestand zur Hauptsache aus Hydrazinbromid. Mit Benzaldehyd wurde auch nicht in Spuren die Benzalverbindung einer Hydrazinosäure festgestellt.

Einwirkung von Hydrazin auf Brom-butylmalonsäure in abs. Methylalkohol

10 g α-Brom-butylmalonsäure wurden in 100 ccm abs. Methylalkohol gelöst und nach und nach zu 5 g wasserfreiem Hydrazin in 25 ccm abs. Methylalkohol gegeben. Die Temperatur stieg nicht über 25°. Das Reaktionsgemisch wurde dann 14 Tage bei etwa 40° gehalten. Die Lösung wurde in zwei Teile geteilt und zu dem ersten Teil solange abs. Äther zugefügt bis die Trübung durch ein ausfällendes Öl sich nicht weiter vermehrte. Am nächsten Morgen war das Öl zu langen Nadeln und glänzenden Schuppen erstarrt. Das Krystallgemisch wurde abfiltriert und in wenig Wasser gelöst. Beim vorsichtigen Ansäuern fiel ein Öl aus, von dem sich bei weiterer Zugabe von Salzsäure anscheinend ein Teil wieder löste. Es gelang jedoch nicht, eine Hydrazinosäure zu isolieren. Ebensowenig gelang es, eine Benzal- oder Oxybenzalverbindung zu gewinnen. Der zweite Teil des Reaktionsgemisches wurde

mit ein paar Kubikzentimetern methylalkoholischer Salzsäure versetzt und etwa 5 Minuten gekocht. Es fiel viel Hydrazinsalz aus. Dies wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung im Vakuumexsiccator eingedunstet. Es hinterblieb eine Salzmasse. Diese wird mit abs. Methylalkohol erwärmt und filtriert. Der Rückstand besteht aus Hydrazinsalzen (Chlorid + Bromid) und aus Ammonchlorid. Das Filtrat wurde erneut eingeengt. Es hinterblieb eine Schmiere, die nicht zur Krystallisation zu bringen war, die aber auch keine salzsaure Hydrazino-butylmalonsäure darstellte. Ein Teil der alkoholischen Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure sauer gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat reduzierte Sublimatlösung.

α-Bromcapronsäure, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH.Br.COOH$

25 g α-Brombutylmalonsäure wurden im Ölbad auf 150° erhitzt. Die Säure spaltete dann lebhaft Kohlendioxyd ab. Das Reaktionsprodukt wurde i. V. destilliert. Die α-Bromcapronsäure siedet bei einem Druck von 23 mm bei 140—142° [1]).

0,1801 g Subst. wurden mit Na und abs. Alkohol gekocht und nach Volhard titriert. Es wurden 9,2 ccm n/10-$AgNO_3$ verbraucht.

$C_6H_{11}O_2Br$ (194,9) Ber. Br 41,0 Gef. Br 40,8

α-Hydrazinocapronsäure, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH.(NH.NH_2).COOH$

3 ccm Hydrazinhydrat wurden mit 4 ccm abs. Alkohol gemischt und mit einer Lösung von 3,9 g Bromcapronsäure in 5 ccm Alkohol versetzt. Nach 10 Minuten langem Kochen auf dem Wasserbad fiel ein Krystallbrei aus. Man versetzte mit 10 ccm Wasser, filtrierte ab und wusch mit Wasser aus. Die Säure ist in Wasser etwas löslich und läßt sich daraus umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 218° u. Zers.

40,4 mg Subst.: 6,94 ccm N (23°, 752 mm).

$C_6H_{14}O_2N_2$ (146,1) Ber. N 19,3 Gef. N 19,6

Die Benzalverbindung ließ sich nur in fast neutraler Lösung gewinnen. Zur Reinigung wurde sie in verd. Soda gelöst und mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt. Schmp. 121° u. Zers. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther.

32,8 mg Subst.: 3,42 ccm (23°, 752 mm).

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ (234,1) Ber. N 11,9 Gef. N 11,9

[1]) Vgl. dazu auch Beilstein, IV. Aufl., Erg.-Bd. II, S. 141.

α-Bromphenylmalonsäure, $C_6H_5.C.Br.(COOH)_2$

10 g Phenylmalonsäure[1]) werden in 30 ccm Äther gelöst und 3 ccm Brom zutropfen gelassen. Nachdem die Reaktion durch Sonnenlicht oder gelindes Erwärmen in Gang gebracht worden ist, wird das Brom schnell verbraucht. Ein Überschuß wird mit ein paar Tropfen verd. Na-Bisulfitlösung entfernt, die Ätherlösung mit wenig Wasser 2-mal gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuumexsiccator der Äther entfernt. Nach mehreren Tagen beginnt die α-Bromphenylmalonsäure zu krystallisieren. Ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren wurde nicht gefunden. Bei Erwärmen in Lösungsmitteln auf 60—70° tritt schon CO_2-Abspaltung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 119° u. Zers.

Brombestimmung mit Na und Alkohol:

176,4 mg Subst. verbrauchten 6,62 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_9H_7O_4Br$ (258,9) Ber. Br 30,8 Gef. Br 29,9

Versuche zur Darstellung der α-Hydrazinophenylmalonsäure, $NH_2NH{>}C{<}^{C_6H_5}_{COOH}$

5,2 g α-Bromphenylmalonsäure wurden in 10 ccm kaltem abs. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser zu einer Lösung von 2 ccm Hydrazinhydrat in 10 ccm abs. Alkohol gegeben und zwar so langsam, daß die Temperatur nicht über 12° stieg. Es fiel bald eine weißliche Trübung aus, die am folgenden Morgen größtenteils krystallisiert war. Beim Umrühren trat starkes Schäumen ein. Das Gas ist Kohlendioxyd. Die Krystalle wurden abfiltriert. Sie ließen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. Nach dem Trocknen schmolzen sie bei 190—191°.

19,5 mg Subst.: 2,88 ccm N (20°, 760 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$ (166,1) Ber. N 16,9 Gef. N 17,1

Demnach handelt es sich also um die

α-Hydrazinophenylessigsäure[2]), $C_6H_5CH{<}^{COOH}_{NHNH_2}$

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1092 (1894).

[2]) Darapsky, J. prakt. Chem. [2] **96**, 285 (1917).

Die zur Charakterisierung dargestellte Benzalverbindung hatte ebenfalls den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 150°.

Im alkoholischen Filtrat war keine Hydrazinophenylmalonsäure zu finden. Es blieb beim Abdunsten des Alkohols i. V. eine Schmiere übrig, die sich weder in Säuren noch in Laugen löste. Mit viel Äther ließ sich aus einem besonderen Teile ein Salzgemisch abscheiden, das bei Erwärmen mit Natronlauge lebhaft Ammoniak entwickelte!

Bei einem neuen Versuch wurden 5,2 g α-Bromphenylmalonsäure in 10 ccm Wasser in der Kälte gelöst und dann zu einer Mischung von 2 ccm Hydrazinhydrat und 10 ccm Wasser gegeben. Durch Kühlung des Kölbchens wurde die Temperatur unter 15° gehalten. Auch hier trat bald eine Ausscheidung ein und es stiegen in der ganzen Flüssigkeit feine Gasbläschen auf. Nach 2 Tagen wurde von dem Öl abgegossen und mit verd. Salzsäure übersättigt. Das erst ausfallende Öl wurde mit der Mutterlauge erwärmt und erstarrte beim Reiben und Abkühlen bald krystallin. Die hellgelben Krystalle wurden aus Wasser 2-mal umkrystallisiert und schmolzen dann bei 168° u. Zers.

24,3 mg Subst.: 1,91 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2.H_2O$ (316,1) Ber. N 8,9 Gef. N 9,2

Demnach handelt es sich um das Azin der Phenylglyoxylsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{:}N.N{:}C.C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CO_2H \quad CO_2H \end{matrix},$$

das von Darapsky und Prabhakar[1]) und Bouveault[2]) beschrieben ist.

α-Hydrazinodiphenylessigsäure, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COOH \\ NH.NH_2 \end{matrix}$

Zu einer Mischung vom 1 ccm Hydrazinhydrat und 9 ccm Wasser gibt man 2 g Diphenylbromessigsäure[3]). Die Temperatur soll 40° nicht übersteigen. Nach $^1/_4$ Stunde wird mit verd. Salzsäure angesäuert, bis der anfängliche Niederschlag

[1]) J. prakt. Chem. [2] **96**, 277 (1917).
[2]) Bull. Soc. chim. France [3] **17**, 366 (1897).
[3]) Nach Meerwein, Liebigs Ann. Chem. **396**, 261 (1913).

sich wieder gelöst hat. Die trübe Lösung wird mit Tierkohle geschüttelt, filtriert und mit verd. Natronlauge auf schwach kongosaure Reaktion neutralisiert. Die α-Hydrazinodiphenylessigsäure fällt nach einigem Stehen krystallin aus und ist nach dem Filtrieren und Waschen mit kaltem Wasser ohne weiteres verbrennungsrein. In heißem Wasser ist sie löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit hellroter Farbe analog der Benzilsäure. Es tritt dabei Gasentwicklung auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 188° u. Zers.

40,8 mg Subst.: 4,10 ccm N (19°, 759 mm).
$C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242,1) Ber. N 11,5 Gef. N 11,7

Zur Charakterisierung wurde die Benzalverbindung dargestellt und durch Umfällen aus verd. Sodalösung gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 172° u. Zers.

39,2 mg Subst.: 2,85 ccm N (19°, 759 mm).
$C_{21}H_{18}O_2N_2$ (330,1) Ber. N 8,48 Gef. N 8,47

Wenn man bei der Darstellung der Hydrazinosäure mit der Temperatur zu hoch geht, erhält man nur Benzilsäure, die durch ihren Schmelzpunkt und Farbreaktion in konz. Schwefelsäure identifiziert wurde. Auch in alkoholischer Lösung sind die Ausbeuten an Hydrazinosäure schlecht.

Es wurde versucht, aus Benzilsäure durch Kochen mit einem Überschuß an Hydrazinhydrat α-Hydrazinodiphenylessigsäure darzustellen. Diese Versuche mißlangen. Ebensowenig hatte die Anwendung von wasserfreiem Hydrazin Erfolg. Die Benzilsäure wurde stets unverändert zurückgewonnen.

Mandelsäurehydrazid, $C_6H_5.CH(OH).CONH.NH_2$

1/2 g Mandelsäure wird mit Hydrazinhydrat übergossen und etwa 1/2 Stunde zu ganz gelindem Sieden erhitzt (im eingespannten Reagenzglas). Nach dem Erkalten bilden sich Krystalle, die man auf einem Porzellanfilter absaugt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ist der Schmp. 134—135°. Die Literatur gibt 132° an[1]).

23,9 mg Subst.: 3,47 ccm N_2 (21°, 755 mm).
$C_8H_{10}O_2N_2$ (166,1) Ber. N 16,9 Gef. N 17,2

Die Benzalverbindung wurde in üblicher Weise dargestellt. Schmp. 149°, wie in der Literatur angegeben.

23,2 mg Subst.: 2,12 ccm N_2 (19°, 771 mm).
$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,1) Ber. N 11,2 Gef. N 10,8

[1]) Curtius u. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2796 (1901).

α-Bromcyclohexylmalonsäure, $C_6H_{11}.C(COOH)_2.Br$

Nach Hope und Perkin[1]) suspendiert man 10 g Cyclohexylmalonsäure in 80 ccm abs. Äther und tropft am besten bei Sonnenschein 4 ccm Brom zu. Man läßt noch einige Stunden stehen, dampft den Äther ab und krystallisiert den Rückstand aus Ameisensäure um. Schmp. 154—156°. Ausbeute gut.

α-Hydrazinocyclohexylmalonsäure, $C_6H_{11}C.(NH.NH_2).(COOH)_2$

Zu 2,3 g Hydrazinhydrat und 20 g Wasser gibt man 2,65 g Bromcyclohexylmalonsäure und erhitzt fast bis zum Sieden. Nach dem Erkalten säuert man mit verd. Salzsäure stark an, filtriert von den ungelöst bleibenden Schmieren ab und neutralisiert mit verd. Natronlauge bis zur ganz schwach kongosauren Reaktion. Die Cyclohexylhydrazinomalonsäure krystallisiert in schönen Krystallen aus. Schmp. 190°. Die Substanz zersetzt sich ab 130°.

28,0 mg Subst.: 3,12 ccm N (18°, 752 mm).

$C_9H_{16}O_4N_2$ (216,1) Ber. N 12,9 Gef. N 12,9

Benzalverbindung der α-Hydrazinocyclohexylmalonsäure

0,3 g der Cyclohexylhydrazinomalonsäure werden in wenig verd. Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und mit ein paar Tropfen Benzaldehyd versetzt. Die weiße Benzalverbindung ist nur wenig in Äther löslich, dagegen leicht in Alkohol und Sodalösung. Der Schmelzpunkt ist 125°.

39,8 mg Subst.: 3,34 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{16}H_{20}O_4N_2$ (304,2) Ber. N 9,20 Gef. N 9,80

Bei einem anderen Versuch zur Herstellung obiger Hydrazinosäure wurden 2,3 g Hydrazinhydrat in 30 ccm abs. Alkohol gelöst und 2,65 g Cyclohexylbrommalonsäure zugegeben. Es wurde dann 10 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Die Krystalle bildeten ein Gemisch von Diammoniumsalz der Cyclohexylhydrazinomalonsäure und Hydrazinbromid. Sie wurden in Wasser gelöst und vorsichtig angesäuert. Auch hier fällt bald die Hydrazinosäure in Kryställchen aus.

[1]) Hope u. Perkin, J. chem. Soc., London **95**, 1363 (1909).

α-Bromcyclohexylessigsäure, $C_6H_{11}.CH.Br.COOH$

10 g Cyclohexylbrommalonsäure wurden in einem kleinen Becherglase auf 175° erhitzt. Dabei trat Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Kohlendioxydabspaltung wurde der Rückstand 2-mal aus Ameisensäure umkrystallisiert. Schmp. 92°.

95,2 mg Subst. gaben nach dem Erhitzen mit Alkohol und Natrium 80,8 mg AgBr.

$C_8H_{13}O_2Br$ (221,0) Ber. Br 36,1 Gef. Br 36,0

α-Hydrazinocyclohexylessigsäure, $C_6H_{11}CH.(NH.NH_2).COOH$

2 g Hydrazinhydrat und 10 ccm Wasser werden mit 2,2 g Cyclohexylbromessigsäure ein paar Minuten gekocht. Es fällt ein Krystallpulver aus, das in Wasser fast unlöslich ist, ebensowenig in Hydrazinhydrat; leicht löslich dagegen in Soda oder Natronlauge. Aus Soda umgefällt bildet die α-Hydrazinocyclohexylessigsäure ein rein weißes Pulver vom Schmp. 256° u. Zers.

30,5 mg Subst.: 4,10 ccm N (17°, 771 mm).

$C_8H_{16}O_2N_2$ (172,1) Ber. N 16,3 Gef. N 16,0

Die Darstellung dieser Hydrazinosäure gelingt auch durch Kochen von 2 g Hydrazinhydrat und 30 ccm abs. Alkohol mit 2,2 g gebromter Säure. Es scheidet sich sofort die Hydrazinosäure ab, die nur noch mit Wasser gewaschen werden muß.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Benzalverbindung dargestellt. Diese ist ein weißes Pulver vom Schmp. 155° u. Zers. Sie ist löslich in Sodalösung und Alkohol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

24,8 mg Subst.: 2,34 ccm N (20°, 771 mm).

$C_{15}H_{20}O_2N_2$ (260,2) Ber. N 10,7 Gef. N 11,1

Hexahydrobenzylmalonsäure, $C_6H_{11}.CH_2.CH(COOH)_2$

Das zur Darstellung dieser Malonsäure benötigte Hexahydrobenzyljodid wurde nach Freundler[1]) gewonnen. Es empfiehlt sich bei der Herstellung des Hexahydrobenzylalkohols die Reaktion mit einem Tropfen Schwefelkohlenstoff zu mäßigen.[2])

[1]) Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 549 (1906).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 184 (1931).

Die von Palmer u. Kipping[1]) und Gilmann u. Zöllner[2]) empfohlene Aktivierung führt zu über 90% Dicyclohexyl.

Der Diäthylester der Hexahydrobenzylmalonsäure wurde nach den Angaben Zelinskys[3]) gewonnen, nur daß die doppelte Menge Malonester in Anwendung kam. Auch hier hatte die Befolgung der Vorschrift von Leuchs[4]) den Vorteil der Ausbeutesteigerung und der Vermeidung der Bildung des Dialkylesters. Der Ester siedet bei 145—155° unter 11 mm Hg. Die Verseifung erfolgte mit 50%-iger Kalilauge, genau wie beim Butylmalonester beschrieben. Auch hier fällt, wenn man nicht einen großen Überschuß von Mineralsäure anwendet, zunächst nur saures hexahydrobenzylmalonsaures Kalium aus. Die freie Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol–Ligroingemisch bei 117—118°.

α-Bromhexahydrobenzylmalonsäure,

$C_6H_{11}.CH_2.CBr:(COOH)_2$

Zur Bromierung wurden 25,6 g Hexahydrobenzylmalonsäure in etwa 50 ccm Äther gelöst und nach und nach 5,5 ccm Brom zugetropft. Nachdem die Reaktion einmal durch Sonnenlicht oder schwaches Erwärmen in Gang gekommen war, wurde der Rest des Broms schnell verbraucht. Äther und Bromwasserstoff wurden i. V. entfernt und die Säure aus Wasser umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 138° u. Zers. Zur Brombestimmung wurde die Säure in abs. Alkohol gelöst und mit metallischem Natrium erhitzt. Ausbeute 92%.

0,0997 g Subst. verbrauchten nach Volhard titriert 3,55 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{10}H_{15}O_4Br$ (278,0) Ber. Br 28,7 Gef. Br 28,4

Ebensogut wie die freie Säure läßt sich das saure Kaliumsalz in Äther bromieren. Merkwürdigerweise wird trotz des vielen bei der Bromierung entstehenden Bromwasserstoffs das Kalium nicht abgespalten. Das Salz wurde abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Brombestimmung wie oben.

---

[1]) J. chem. Soc., London **1930**, 1023.
[2]) J. Amer. chem. Soc. **53**, 1947 (1931).
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2676 (1908).
[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1507 (1911).

0,1046 g Subst. verbrauchten 3,30 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{10}H_{14}O_4BrK$ (317,1) Ber. Br 25,2 Gef. Br 25,2

α-Hydrazinohexahydrobenzylmalonsäure, $C_6H_{11}.CH_2.C(NH.NH_2)(COOH)_2$

2 ccm Hydrazinhydrat wurden mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit 3,17 g des sauren Kaliumsalzes der α-Bromhexahydrobenzylmalonsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. lang auf 90° gehalten und nach dem Abkühlen stark angesäuert. Von geringen Schmieren wurde abfiltriert und mit verd. Natronlauge auf eben kongosaure Reaktion neutralisiert. Nach einigem Stehen fällt die α-Hydrazinohexahydrobenzylmalonsäure krystallin aus. Schmp. 122° u. Zers.

Diese Hydrazinosäure ist verhältnismäßig schwer löslich in verd. Salzsäure, zeigt aber sonst keinerlei Abweichungen.

39,8 mg Subst.: 4,18 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{10}H_{18}O_4N_2$ (230,1) Ber. N 12,2 Gef. N 12,1

Zur Darstellung der Benzalverbindung löst man die Hydrazinosäure am besten in verd. Natronlauge, setzt Benzaldehyd zu und macht nun vorsichtig sauer. In stärker saurer Lösung bildet sich die Benzalverbindung nicht. Zur Reinigung wird sie aus Soda umgefällt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 88°.

40,3 mg Subst.: 3,14 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{17}H_{22}O_4N_2$ (318,2) Ber. N 8,8 Gef. N 8,9

α-Brom-β-cyclohexylpropionsäure, $C_6H_{11}.CH_2.CHBr.COOH$

Die α-Bromhexahydrobenzylmalonsäure wurde auf 155° im Ölbad erhitzt. Sie spaltete dabei Kohlendioxyd ab. Das erhaltene Öl wurde i. V. destilliert. Zwischen 176 und 180° geht bei 18 mm Hg fast reine α-Brom-β-cyclohexylpropionsäure über, die nach ein paar Tagen erstarrt. Die Säure ist leicht löslich in Benzol, Petroläther, Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Wasser. Zur bequemen Reinigung wurde sie in kalter Sodalösung gelöst und wieder ausgefällt. Beim Abkühlen und Reiben erhält man Krystalle vom Schmp. 58°. Brombestimmung in Alkohol mit Natrium.

0,2936 g Subst. verbrauchten 12,0 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

$C_9H_{15}O_2Br$ (235,04) Ber. Br. 34,0 Gef. Br 32,7

α-Hydrazino-β-cyclohexylpropionsäure,

$C_6H_{11}.CH_2.CH(NH.NH_2).COOH$

2 g Bromcyclohexyl-propionsäure wurden mit einem Gemisch von 2 ccm Hydrazinhydrat und 3 ccm Wasser übergossen und etwa 5 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung stark sauer gemacht, von einer geringen Menge Schmiere durch Schütteln mit Tierkohle und Filtration befreit und mit verd. Natronlauge bis zu eben kongosaurer Reaktion versetzt. Die α-Hydrazino-β-cyclohexyl-propionsäure fiel über Nacht in schönen Warzen aus. Schmelzpunkt roh 184°, nach dem Umkrystallisieren aus viel Wasser 197—198° u. Zers.

31,7 mg Subst.: 4,17 ccm N (22°, 763 mm).

$C_9H_{18}O_2N_2$ (186,1) Ber. N 15,1 Gef. N 15,3

Zur näheren Charakterisierung wurde die Benzalverbindung dargestellt und durch Umfällen aus Sodalösung gereinigt. Sie schmilzt bei 145—146° u. Zers.

43,5 mg Subst.: 4,00 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{16}H_{22}O_2N_2$ (274,2) Ber. N 10,2 Gef. N 10,6

Natriumsalz des Hydrazons der Mesoxalsäure,

$NH_2.N:C(COONa)_2$

In eine Mischung von 5 ccm Wasser mit 1,5 ccm Hydrazinhydrat trägt man nach und nach 3 g dioxylmalonsaures Natrium[1]) ein und erhitzt unter gutem Rühren etwa 5 Minuten. Es bildet sich eine feste Masse, die in Wasser leicht löslich ist, unlöslich dagegen in Methylalkohol. Man rührt das Salz verschiedene Male mit Methylalkohol an und filtriert ab.

37,0 mg Subst.: 4,90 ccm N_2 (19°, 766 mm).

$C_3H_2O_4N_2Na_2$ (176) Ber. N 15,9 Gef. N 15,6

Offenbar enthält das Salz noch etwas nicht umgesetztes dioxymalonsaures Natrium.

Versuch der Reduktion des Hydrazonnatriumsalzes der Dioxymalonsäure

2,5 g des vorhin beschriebenen Hydrazonnatriumsalzes wurden in 15 ccm Wasser gelöst und nach und nach 75 g 3%-iges Natriumamalgam

[1]) Aus Dibrommalonsäure nach Conrad und Reinbach, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1817 (1902).

zugegeben. Nachdem das Gemisch eine Nacht gestanden hatte, wurde vorsichtig vom Quecksilber abgegossen und mit verd. Salzsäure angesäuert bis zur Bläuung von Kongopapier. Es fiel auch nach längerem Stehen nichts aus. Beim Schütteln mit Benzaldehyd wurde nun Benzalazin gewonnen. Das zeigt, daß das Molekül unter den Bedingungen der Reduktion gespalten wurde. Das Filtrat vom Benzalazin wurde vorsichtig eingeengt, alkalisch gemacht und mit ein paar Tropfen Dimethylsulfat gekocht. Aus Äther ließ sich mit Petroläther eine Krystallfraktion vom Schmp. 44° gewinnen.

Das ist nach Beilstein, IV. Aufl., Bd. **III**, S. 148 des Ergänzungswerkes der Schmelzpunkt des Tartronsäuredimethylesters. Das Hydrazon der Mesoxalsäure ist so labil, daß es in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd bereits Hydrazin abspaltet. 0,5 g des Natriumsalzes vom Hydrazon wurden in 10 ccm Wasser gelöst. Beim Schütteln mit Benzaldehyd bildete sich sofort Benzalazin, das durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Anlagerung von Hydrazin an Dioxymalonsäurediäthylester[1])

In 3 g Wasser werden 0,53 g kalz. Soda und 0,65 g Hydrazinsulfat gelöst. Diese Lösung gießt man zu einem Gemisch von 1,92 g Dioxymalonsäureester und 1 ccm Wasser. Es bildet sich bald ein Öl, das bei starker Abkühlung erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 58°, wie auch Curtiss fand.

47,0 mg Subst.: 3,88 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{14}H_{24}O_{10}N_2$ (380,2) Ber. N_2 7,33 Gef. N_2 7,56

In viel Wasser gelöst und mit einem Tropfen Salzsäure versetzt bildet sich beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin.

In 6 g Wasser wurden 1,06 g Soda und 1,3 g Hydrazinsulfat gelöst und die Lösung zu 1,92 g Dioxymalonsäurediäthylester in 5 g Wasser gegeben. Es bildete sich wieder das oben erwähnte Öl, die überstehende Flüssigkeit färbte sich gelb. Vom Öl wurde abgegossen und die Flüssigkeit mit viel Alkohol versetzt. Es fiel das Hydrazondihydrazid aus (vgl. den nächsten Versuch).

---

[1]) Vgl. dazu Curtiss, Koch, Bartells, J. Amer. chem. Soc. 31, S. 417; Beilstein, IV. Aufl., Bd. III, S. 771.

Einwirkung von Hydrazin auf Mesoxalsäurediäthylester

In eine Mischung von 0,8 g Hydrazinhydrat und 2 ccm Wasser wurden 2 g Dioxymalonsäurediäthylester[1]) eingetragen. Die Lösung färbte sich gelb und erwärmte sich etwas. Nun wurde auf 60° erhitzt und mit viel Alkohol ein gelbes Pulver ausgefällt, das sich nicht umkrystallisieren ließ. Es wurde daher zur Reinigung in Wasser gelöst und nochmals mit viel Alkohol gefällt. Nach dem Trocknen schmolz es u. Zers. zwischen 165—170°.

22,8 mg gaben 9,82 ccm N_2 bei 19° und 755 mm. Das entspricht einem Stickstoffgehalt der Substanz von 50,0%. Es hat sich demnach nicht das erwartete Hydrazon des Diäthylesters der Mesoxalsäure gebildet ($H_2N.N:C(CO_2C_2H_5)_2$ (dafür errechnen sich 14,8% Stickstoff), sondern ein Hydrazondihydrazid

$$H_2N.N:C\begin{matrix}CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{matrix}$$

mit 52,5% Stickstoff. Tatsächlich ließ sich die Ausbeute an diesem Produkt beträchtlich steigern, wenn man die für das Hydrazondihydrazid berechnete Menge Hydrazin in Reaktion brachte. Das Hydrazon des Esters ließ sich nicht gewinnen, auch nicht, wenn man die Reaktion in einer Kältemischung vornahm. Verständlich wird das durch die Beobachtung, daß sich der Ester in der Kälte in verd. Natronlauge löste, mit Salzsäure daraus aber nicht fällbar war.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Hydrazondihydrazid der Mesoxalsäure

Das Hydrazondihydrazid wird in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd versetzt und kräftig geschüttelt. Der Zusatz des Benzaldehyds wird solange fortgesetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Nun wird abgenutscht und mit verd. Natronlauge übergossen; ein Teil des Niederschlags geht dabei in Lösung. Der Rückstand wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert und erwies sich durch Eigenschaften und Schmelzpunkt als Benzalazin. Die klare alkoholische Lösung wurde

[1]) R. S. Curtiss, Am. **35**, 477ff. (1906); C. **1906**, II, 320.

mit verd. Salzsäure gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 145—148°. In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich, ebenso in Wasser und Sodalösung.

23,9 mg Subst.: 3,60 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{17}H_{12}O_3N_4$ (320,1) Ber. N 17,5 Gef. N 17,7

Dihydrazid der Mesoxalsäure, $\begin{matrix}CONHNH_2\\|\\CO\\|\\CONHNH_2\end{matrix}$

Das Hydrazon des Dihydrazids der Mesoxalsäure ist leicht löslich in Wasser. Wenn man zur Lösung vorsichtig verd. Salzsäure gibt, fällt ein Körper aus, der im Überschuß leicht löslich ist. Er ist ferner auch in Alkali löslich, dagegen in Soda, Alkohol und Äther unlöslich. Nach dem Abfiltrieren wurde er mit Alkohol und Äther gewaschen. Bereits bei 110° begann er sich zu zersetzen und schwärzte sich unter Gasentwicklung bei 210—220°. Mit viel Wasser erhitzt wird er schon unter 100° ölig und löst sich allmählich auf. Nach dem Abkühlen der Lösung schieden sich helle Flocken ab.

24,5 mg Subst.: 8,1 ccm N (19°, 763 mm).

$C_3H_6O_3N_4$ Ber. N 38,37 Gef. N 38,5

Das Dihydrazid der Mesoxalsäure läßt sich mit Hydrazinhydrat wieder in das Hydrazon zurückverwandeln.

Diphenylbrenztraubensäureäthylester[1]), $(C_6H_5)_2CH.CO.COOC_2H_5$

34,4 g ($^2/_{10}$ Mol.) Benzophenon werden mit 27,2 g ($^2/_{10}$ Mol. und 10% Monochloressigester gemischt. Dann gibt man 200 ccm abs. Äther zu und stellt die Mischung in Eis. Im Verlaufe von 1 $^1/_2$ Stunden fügt man nun 7,8 g ($^2/_{10}$ Mol.) frisches und frisch gepulvertes Natriumamid zu, das sich zweckmäßig in einem Wägegläschen befindet. Während der ganzen Zeit muß geschüttelt bzw. gerührt werden. Das Ammoniak entweicht in Strömen. Man läßt das Reaktionsprodukt noch etwa 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann auf Eis. Die

[1]) Vgl. auch Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 699 (1905); **61**, 2497 (1928).

Trennung erfolgt im Schütteltrichter. Das Eiswasser wird noch 2-mal ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Pottasche wird der Äther abdestilliert und der Ester i. V. fraktioniert. Bei obiger Arbeitsweise erhält man nur einen kleinen Vorlauf an Benzophenon und einen kleinen Nachlauf eines krystallisierenden Körpers, der nicht weiter untersucht wurde. Der Hauptanteil geht nach nochmaliger Fraktionierung bei 202° bei 14 mm über.

Diammonsalz des Hydrazons der Diphenylbrenztraubensäure,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CHC{:}(N.NH_2).COOH,\ N_2H_4$$

Der Ester wird nach der von Claisen[1]) empfohlenen Weise verseift und die mit Salzsäure ausgefällte Diphenylbrenztraubensäure aus Wasser umkrystallisiert. 24 g trockene Säure wurden dann in 20 ccm abs. Alkohol gelöst und nach und nach 10 g Hydrazinhydrat in 10 ccm Alkohol zugegeben und zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure zur Trockne gebracht und dabei gleichzeitig das überschüssige Hydrazin entfernt. Krystalle aus Alkohol vom Schmp. 137°. Ausbeute 89%.

0,1042 g Subst.: 17,5 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{15}H_{18}O_2N_4$ (286,2) Ber. N 19,6 Gef. N 19,3

Durch Behandeln des Diammonsalzes mit konz. Salzsäure kann man das Azin gewinnen. Blättchen aus Alkohol.

α-Hydrazinodiphenylpropionsäure,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH(NHNH_2).COOH$$

10 g des Diammonsalzes vom Hydrazon der Diphenylbrenztraubensäure werden in 15 ccm Wasser gelöst und im Laufe eines Tages mit 200 g 3%-igem Na-amalgam versetzt. Am nächsten Morgen gießt man vom Quecksilber ab und versetzt mit ein paar Tropfen konz. Salzsäure bis eben ein Niederschlag entsteht. Jetzt schüttelt man mit Tierkohle in der Kälte, filtriert und fällt mit verdünnter Salzsäure die Hydrazinosäure aus. Die α-Hydrazinodiphenylpropionsäure ist

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 703 (1905).

ein weißes Pulver, das selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 182—194° u. Zers. Auch das Hydrochlorid ist noch sehr schwer löslich.

0,1184 g Subst.: 11,0 ccm N (21°, 757).

$(C_6H_5)_2CH.CH.(NH.NH_2)COOH$ (256,1) Ber. N 10,8 Gef. N 10,7

Benzalverbindung der α-Hydrazinodiphenylpropionsäure

Zur Charakterisierung der Hydrazinosäure wurde die Benzalverbindung dargestellt. 1 g Hydrazinosäure wurde in 50 ccm Wasser unter Hinzufügen 1 ccm verd. Salzsäure gelöst und ein paar Tropfen Benzaldehyd zugesetzt. Es fiel ein weißes Pulver aus, das sich nicht umkrystallisieren ließ. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Äther schmolz es bei 175° u. Zers.

0,2204 g Subst.: 16,0 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ (344,2) Ber. C 8,23 Gef. N 8,40

Trimethylbrenztraubensäure[1]), $(CH_3)_3C.CO.COOH$

Zu 20 g Pinakolin, das in etwas Wasser suspendiert ist, läßt man innerhalb 1 Stunde eine Lösung von 63 g Kaliumpermanganat und 20 g Ätznatron in 2 Liter Wasser laufen. Von dem Braunsteinschlamm saugt man ab und wäscht mit 300 ccm Wasser nach. Das Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und neutralisiert mit Schwefelsäure. Die Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation (hauptsächlich Natriumsulfat) eingedampft. Da die Trimethylbrenztraubensäure mit Wasserdampf flüchtig ist, rötet die Lösung nach, worum man sich jedoch nicht kümmert. Nachdem die Flüssigkeit etwas erkaltet ist, säuert man mit Schwefelsäure an (Kongopapier). Die Trimethylbrenztraubensäure fällt z. T. als dickes Öl aus. Man äthert 5—6-mal aus, trocknet den Äther mit Natriumsulfat und destilliert nach Verjagen des Äthers die Säure i. V. $Sdp._{20\,mm}$ 85°. Die so gewonnene Säure wird oft monatelang nicht fest, gibt aber das charakteristische Phenylhydrazon vom Schmp. 157°. Nicht i. V. destillierte Säure ist durch Oxalsäure immer stark verunreinigt. Die Ausbeute beträgt rund 40%.

[1]) Mh. Chem. **10**, 771 (1889).

Hydrazon der Trimethylbrenztraubensäure (Diammonsalz),

$(CH_3)_3.C.C:(N.NH_2).COOH, N_2H_4$

Zu einer alkoholischen Lösung der Trimethylbrenztraubensäure tropft man die für 2,2 Mol. berechnete in Alkohol gelöste Menge Hydrazinhydrat, kocht kurz auf und filtriert von Spuren Schmutz ab und läßt im Schwefelsäureexsiccator zur Trockne eindunsten. Das so vom überschüssigen Hydrazin befreite trockne Pulver wird aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Es ist darin ziemlich schwer löslich. Schmp. 185° u. Zers.

0,1191, 0,0994 g Subst.: 33,2 (20°, 750 mm), 27,7 (21°, 750 mm) ccm N.

$C_6H_{16}O_2N_4$ (176,16) Ber. N 31,8 Gef. N 32,0, 32,0

Zu Beginn der Arbeit war die Trimethylbrenztraubensäure nicht i. V. destilliert worden. Bei der Darstellung des Diammonsalzes fielen dann Krystalle aus, die sich auch in heißem Alkohol nicht lösten. Sie wurden abfiltriert, in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol krystallin gefällt. Schmp. 143° u. Zers. Nach Analyse und Eigenschaften handelt es sich um das Bisdiammoniumoxalat.

0,1511 g Subst.: 0,0871 g CO_2, 0,0852 g H_2O. — 0,1109, 0,1142 g Subst.: 35,1 (18°, 757 mm), 36,4 (20°, 758 mm) ccm N.

$C_2H_{10}O_4N_4$ (154,1)	Ber. C 15,6	H 6,48	N 36,4
	Gef. „ 15,7	„ 6,3	„ 36,9, 37,0

Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Benzaldehyd geschüttelt Benzaldazin und mit Calciumchloridlösung Calciumoxalat.

Azin der Trimethylbrenztraubensäure,

$$(CH_3)_3.C.\overset{\cdot\cdot}{C}.COOH$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}$$
$$\overset{\cdot}{N}$$
$$\overset{\cdot\cdot}{C}.C.(CH_3)_3.COOH$$

Eine Lösung von 2 g Diammonsalz des Hydrazons in 5 ccm Wasser wurde mit ein paar Kubikzentimetern konz. Salzsäure versetzt. Dabei schieden sich zwei Sorten von Krystallen ab, Blättchen und Nadeln. Das Gemisch (1,6 g) wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Blättchen sind darin schwerer löslich als die Nadeln. Doch war eine Trennung auf diese Weise unmöglich. Die Trennung erwies sich auch als nicht

nötig. Nach 2-tägigem Stehen waren die Blättchen verschwunden. Sie hatten sich in die Nadeln umgewandelt. Schmp. 178° u. Zers.

0,1169, 0,0462 g Subst.: 0,2399, 0,0951 g CO_2, 0,0843, 0,0365 g H_2O. — 0,1116 g Subst.: 11,0 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{12}H_{20}O_4N_2$ (256,2)	Ber. C 56,2	H 7,87	N 10,9
	Gef. „ 55,9, 56,1	„ 8,05, 8,06	„ 11,2

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast

0,0207 g Substanz gaben in 0,3238 g Campher eine Schmelzpunkterniedrigung von 9°.

$C_{12}H_{20}O_4N_2$ Ber. 256,2 Gef. 281.

Das Azin ist eine starke Säure, löst sich in Soda glatt auf und färbt Kongopapier blau. Bei einer Darstellung gelang es, fast nur Blättchen zu bekommen. Diese wurden nur gewaschen nnd getrocknet und dann zur Analyse gebracht. Schmp. 165°.

0,0649 g Subst.: 6,2 ccm N (22°, 772 mm).

$C_{12}H_{20}O_4N_2$ (256,2) Ber. N 10,9 Gef. N 11,2

Zum Vergleich wurde das Azin auch aus Trimethylbrenztraubensäure und Hydrazinchlorid dargestellt. Nach einigem Stehen fielen die Nadeln des Azins aus. Schmp. 178° u. Zers.

0,1105 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{12}H_{20}O_4N_2$ (256,2) Ber. N 10,9 Gef. N 11,1

Reduktion des Hydrazons der Trimethylbrenztraubensäure

6 g Diammonsalz des Hydrazons werden in wenig Wasser gelöst und nach und nach 100 g 3%-iges Natriumamalgam zugegeben. Man läßt 24 Stunden stehen, filtriert vom überflüssigen Amalgam ab und säuert mit mäßig verd. Salzsäure an bis auf ganz schwach kongosaure Reaktion. Dabei fällt ein weißer Körper aus, der in Wasser schwer löslich ist und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 146—147° u. Zers. schmilzt. Die Krystalle sind zu feinen kugeligen Büscheln zusammengewachsen, die zum Teil an der Oberfläche schwimmen.

0,0939 g Subst.: 0,1850 g CO_2, 0,0705 g H_2O. — 0,1032 g Subst.: 12,4 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{18}H_{34}O_6N_4$ (402,3)	Ber. C 53,8	H 8,4	N 13,9
	Gef. „ 53,9	„ 8,4	„ 13,9

Aus dem salzsauren Filtrate krystallisierten nach längerem Stehen (14 Tage) gelegentlich derbe, ganz schwach gelbliche Krystalle aus, die nach dem Umnehmen aus verd. Methylalkohol den Schmp. 177° zeigten. Die Zahlen der Analysen sprechen für das Azin der Trimethylbrenztraubensäure.

0,1171 g Subst.: 0,2409 g CO_2, 0,0816 g H_2O. — 0,1020 g Subst.: 10,0 ccm N (24°, 765 mm).

$C_{12}H_{20}O_4N_2$ (256,2)	Ber. C 56,2	H 7,87	N 10,9
	Gef. „ 56,1	„ 7,79	„ 11,3

Synthese des Salzes des Azins der Trimethylbrenztraubensäure mit der α-Hydrazinotrimethylpropionsäure

0,2562 g Azin (1 MM) und 0,1461 g (1 MM) Hydrazinosäure wurden in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisierte das Salz in seiner charakteristischen Form aus, die auch bei der Reduktion (S. 324) so oft bemerkt wurde. Die Krystalle wurden dann noch aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert. Mischschmp. 146—147° u. Zers.

0,1050 g Subst.: 12,6 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{18}H_{34}O_6N_4$ (402,3)	Ber. N 13,9	Gef. N 14,2

Spaltung des Reduktionsproduktes

3 g des Reduktionsproduktes wurden mit 5 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure ein paar Minuten gekocht. Nach einigem Stehen hatten sich Nadeln abgesetzt, die zuerst wegen ihres Aussehens für Hydrazinchlorid gehalten, jedoch nachher als Azin erkannt wurden.

Von diesen Krystallen wurde abfiltriert und das Filtrat im Exsiccator über Kali eingedunstet. Es hinterblieben Würfel, die in Wasser spielend löslich waren.

0,1010 g Subst.: 0,1394 g CO_2, 0,070 g H_2O. — 0,1017 g Subst.: 14,8 ccm N (20°, 762 mm). — 0,0998 g Subst.: 0,0867 g AgCl.

$C_6H_{15}O_2N_2$ (182,6)	Ber. C 39,5	H 8,2	N 15,4	Cl 19,2
	Gef. „ 37,6	„ 7,7	„ 17,0	„ 21,4

Die Verbindung wurde nunmehr 2-mal aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Anscheinend konnte aber dadurch keine Reinigung erzielt werden.

0,1062 g Subst.: 15,1 ccm N (20°, 769 mm).

$C_6H_{15}O_2N_2Cl$ (182,6) Ber. N 15,4 Gef. N 16,9

Da der Körper mit Benzaldehyd kondensierte, wurde die Benzalverbindung hergestellt. Schmp. 95°.

0,1142 g Subst.: 13,7 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ (234,1) Ber. N 12,0 Gef. N 14,1

Die Benzalverbindung war schwach gelb, schien also Benzalaldazin zu enthalten. Ein Versuch, dieses mit Äther wegzulösen, schlug fehl, da die ganze Menge in Äther leicht löslich war. In warmer Sodalösung löste sich die Verbindung zum Teil. Das Filtrat roch nach Benzaldehyd. Es ließ sich mit verd. Salzsäure die Benzalverbindung nicht wieder ausfällen.

α-Hydrazino-trimethylpropionsäure,

$(CH_3)_3.C.CH.(NH.NH_2).COOH$

1 g des Spaltungsproduktes wurde in 2 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge 5 n-Natronlauge tropfenweise versetzt. Es fiel ein weißer Körper aus, der im Überschuß der Natronlauge leicht löslich war. Aus viel Wasser ließ er sich umkrystallisieren. Schmp. 223—225° u. Zers.

0,0881 g Subst.: 14,6 ccm N (20°, 759 mm).

$C_6H_{14}O_2N_2$ (146,1) Ber. N 19,2 Gef. N 19,3

Benzalverbindung der α-Hydrazino-trimethyl-propionsäure

Die Hydrazinosäure wurde in Wasser unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt. Weißer Niederschlag, der nach dem Umfällen aus verd. kalter Sodalösung bei schnellem Eintragen in den heißen Berlblock bei 106° schmilzt. An der Luft wurde die Benzalverbindung bald schmierig.

0,1931 g Subst.: 20 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ (234,1) Ber. N 12,0 Gef. 11,9

Vollständige Reduktion des Diammonsalzes

3 g Diammonsalz wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 50 g Natriumamalgam versetzt. Von Zeit zu Zeit wurde die Lösung bis auf etwa 80° erhitzt und an herausgenommenen

Proben der Grad der Reduktion festgestellt. Solange nämlich die Reduktion nicht vollständig ist, erstarrt die gesamte Flüssigkeit auf Zugabe von ein paar Tropfen konz. Salzsäure.

Nach 8 Tagen war die Reduktion zu Ende. Vom überschüssigen Amalgam wurde abfiltriert und unter Eiskühlung die Hydrazinosäure ausgefällt. Die ersten Anteile waren schmierig. Von der Schmiere wurde abgegossen und weiter gefällt. Es krystallisierte die α-Hydrazino-trimethylpropionsäure sofort schön aus. Der Schmelzpunkt war 223—225° wie oben.

Kondensation der Isobutylbrenztraubensäure mit α-Hydrazino-i-amylessigsäure

Gemäß den Angaben der Literatur[1]) wurde Isoamylacetatessigester bereitet und hieraus das Oxim des Isobutylbrenztraubensäure-äthylesters hergestellt[2]). Das so erhaltene Oxim wurde mit Bleikammerkrystallen in den Isobutylbrenztraubensäureester[3]) übergeführt. Der Ester wurde durch Stehenlassen mit 4%-iger Kalilauge verseift. Die Isobutylbrenztraubensäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO.CO_2C_2H_5$ siedete i. V. bei 12 mm bei 101–102° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur.

160 mg (1 MM) Hydrazino-iso-amylessigsäure wurden in wenigen Kubikzentimetern verd. Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung von 144 mg (1 MM) Iso-butylbrenztraubensäure gegeben. Die Mischung trübte sich sofort, und nach einigem Stehen schied sich ein Öl ab, das erst nach etwa 10 Tagen krystallin wurde. Die Krystalle wurden auf Ton gepreßt und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 103°. Mit einer Probe von Dietrichs Azin (Schmp. 106°) gemischt ergab sich keine Depression. Auch die übrigen Eigenschaften dieses Produktes waren die gleichen wie die des Abbauprodukts Dietrichs aus der α-Hydrazino-iso-amylmalonsäure.

Umsatz von Tartronsäure mit Hydrazinhydrat

0,6 g Tartronsäure[4]) (5 MM) wurden mit 1 g Hydrazinhydrat (20 MM) zusammengegeben. Dabei trat heftige Reaktion ein.

[1]) Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 759 (1904).
[2]) Ebenda S. 1074.
[3]) Ebenda S. 1152.
[4]) Liebigs Ann. Chem. **416**, 239 (1918).

Die Mischung wurde noch 5 Minuten gekocht, dann mit Wasser verd. und schwach salzsauer gemacht. Mit Benzaldehyd wurde nun bis zum Ausbleiben einer Kondensation geschüttelt. Das Kondensationsprodukt wurde gewogen. Es wurden 3,98 g Benzalazin statt 4,16 g gefunden. Schon aus der Menge des gefundenen Benzalazins ergibt sich, daß keine Reduktion von Hydrazin zu Ammoniak stattgefunden hat. Das Filtrat wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und auf etwa $^1/_3$ eingedampft, dann alkalisch gemacht und destilliert. Das Destillat färbt Nesslers Reagens gelb, ohne Ammoniak zu enthalten. Die gelbe Nesslerlösung wird beim Erhitzen grau (metallisches Quecksilber). Verd. Formaldehyd reagiert genau so mit Nesslers Reagens.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g. Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany